ZUM WASSERSTOFFPEROXIDZERFALL AN SILBER, GOLD UND DEREN LEGIERUNGEN

48

Heribert Bischof

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546017_0035

Zum Wasserstoffperoxidzerfall an Silber, Gold und deren Legierungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät Chemie/Pharmazie
der
Ludwig-Maximilian-Universität
zu München

vorgelegt
von
Heribert Bischof
aus
Eresing/Oberbayern

1972

1. Berichterstatter: Universitätsdozent Dr. K. Goßner

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1972

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

Herrn Universitätsdozent Dr. Konrad GÖSSNER danke ich herzlich für die Überlassung der Arbeit und für viele anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise zur Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT habe ich für finanzielle und apparative Unterstützung zu danken.

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung 1

B. Experimentelles

1. Elektronenbeugung 3

2. Reaktionskinetik

a. Versuchsanordnung 4

b. Meßmethode 6

3. Verwendete Substanzen 12

4. Vorbehandlung der Katalysatoren 13

C. Ergebnisse

1. Elektronenbeugung 15

2. Reaktionsordnungen 16

3. Reaktionsgeschwindigkeiten und Geschwindigkeitskonstanten 19

4. pH - Abhängigkeit 22

5. Temperaturabhängigkeit 26

6. Rührabhängigkeit 33

7. Formierungsbereich

a. Polieren als Vorbehandlung 39

b. Ätzen als Vorbehandlung 41

8. Katalysatorvergiftung 42

D. Diskussion

1. Vergleichende Übersicht 45

2. Reaktionsverlauf

a. Formierung 47

b. Vergiftung 49

3. Rührabhängigkeit 51
4. Reaktionskinetik bezüglich H_2O_2 53
5. pH - Abhängigkeit 59
6. Temperaturabhängigkeit 6o
7. Aufteilung der Gesamtreaktion 61
8. Reaktionsmechanismen in der Literatur . . 63
9. Die Reaktion an Silber
a. pH - unabhängige Reaktion 68
b. pH - abhängige Reaktion 7o
1o. Die Reaktion an Gold 73
11. Die Reaktion an den Legierungen 8o
12. Kontaktchemischer Vergleich 81

E. Zusammenfassung 85

F. Literaturverzeichnis 87

A. Einleitung

Beim katalytischen Zerfall des Wasserstoffperoxids, der nach der Bruttoreaktionsgleichung

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$$

zu den Produkten Wasser und Sauerstoff führt, weist Silber gegenüber anderen Metallen eine besonders hohe Aktivität auf. Das Homologe Gold besitzt im Gegensatz zu Silber (unter normalen Bedingungen) keine Affinität zur Oxidbildung, sonst aber stimmen die beiden Metalle in verschiedenen, speziell in kontaktchemisch wichtigen Eigenschaften (z.B. Gitterbau, Austrittsarbeit) fast quantitativ überein. Aus dieser Sicht ist für beide Metalle ein sehr ähnliches Kontaktverhalten zu erwarten, es sei denn, daß primär die Sauerstoffaffinität die katalytischen Eigenschaften bestimmt.

Die Reaktion an Silber ist schon oft untersucht worden (Lit. 1 - 13). Trotzdem ist der Ablauf dieser Reaktion noch nicht geklärt. Es werden eine Reihe von Reaktionsmechanismen vorgeschlagen (Lit. 1, 2, 4, 6, 7), von denen jedoch keiner in der Lage ist, alle experimentell gefundenen Daten befriedigend zu erklären.

Zur Reaktion an Gold liegen bisher nur wenige Beiträge in der Literatur vor (Lit. 2, 14 - 16). Wir haben deshalb nun auch dieses System sehr ausführlich studiert.

Unsere Untersuchungen an Silber und an Gold ergaben sehr deutliche Unterschiede in der Reaktionskinetik. Speziell aus den unterschiedlichen Reaktionsordnungen und den unterschiedlichen pH-Abhängigkeiten konnte geschlossen werden, daß an beiden Metallen für die pH-abhängige Reaktion grundlegend verschiedene Reaktionsmechanismen vorliegen, nicht nur verschiedene Grenzfälle eines Mechanismus.

Diese Unterschiede veranlaßten uns, zusätzlich die Übergänge am Legierungssystem Silber-Gold zu untersuchen. Für diese Untersuchungen steht hier günstigerweise das

durchgehend homogene Legierungssystem Ag-Au, mit kubisch-flächenzentrierten Gittern ohne Überstrukturen (Lit. 17 - 19), zur Verfügung.

Von diesen Untersuchungen wird eine Klärung der Frage erwartet, ob an den Legierungen eine Überlagerung von beiden Mechanismen oder ein Mechanismusübergang stattfindet. Außerdem soll geklärt werden, ob primär die Sauerstoffaffinität oder ob andere Parameter für die katalytische Aktivität der Metalle und Legierungen bestimmend sind.

Aus den bisherigen Untersuchungen des Wasserstoffperoxidzerfalls an Silberlegierungen ist bekannt, daß bereits bei geringer Zulegierung eines anderen Partners die katalytische Aktivität stark abnimmt, es ist aber noch nicht ganz klar geworden, ob, bzw. in welchem Maße, die geringere Aktivität dem Einfluß des Legierungspartners oder einer dabei auftretenden Oxidbedeckung zuzuschreiben ist.

Nach GOSSNER und POLLE (Lit. 2o, 21) entsteht auf Silber und Silberlegierungen bei Behandlung mit Wasserstoffperoxid unter bestimmten Bedingungen ein Oberflächenoxid, welches mit keinem der bekannten Silberoxide identisch ist. Diese mittels Elektronenbeugung nachgewiesene Verbindung besitzt einen kubisch-flächenzentrierten Gitterbau mit der Gitterkonstanten $a = 5{,}55$ Å und wird als AgO_x bezeichnet.

Um die Einflüsse von Legierungspartner und Oxid zu trennen, wurden mit Hilfe der Elektronenbeugung Bedingungen gesucht, bei denen kein Oberflächenoxid gebildet wird. Unter diesen Bedingungen wurde dann die Kinetik und damit allein der Einfluß des Legierungspartners auf die katalytische Aktivität untersucht.

B. Experimentelles

1. Elektronenbeugung

Nach DE BROGLIE müssen den Elektronen neben Korpuskeleigenschaften auch Welleneigenschaften zugeordnet werden. Man kann daher die Elektronenbeugung ebenso wie die Röntgenbeugung zu Strukturuntersuchungen heranziehen. Die Wechselwirkung von Elektronenstrahlen mit Materie ist etwa um den Faktor 10^8 stärker als diejenige der Röntgenstrahlung. Die Eindringtiefe eines Elektronenstrahls ist deshalb viel geringer als die eines Röntgenstrahls und beträgt etwa zehn bis hundert Atomlagen. Die Elektronenbeugung eignet sich also besonders für die Untersuchung dünner Schichten oder Oberflächenbereiche.

Von den Katalysatoren wurden in einem Elektronendiffraktographen (KD3 der Firma Trüb, Täuber und Co., Zürich) Beugungsaufnahmen nach dem Verfahren der " streifenden Beugung " hergestellt. Dabei bringt man die Katalysatoroberfläche in eine nahezu parallele Lage zum Elektronenstrahl. Das Beugungsbild, in der Regel ein System von DEBYE - SCHERRER - Ringen, entsteht dabei durch streifende Reflexion und durch Durchstrahlung von Spitzen des Oberflächengebirges.

Da auch für Elektronenstrahlen die BRAGGsche Gleichung gilt, erfolgt die Auswertung folgendermaßen:

$$(1) \qquad 2\,d \sin\vartheta = n\lambda$$

(ϑ = Glanzwinkel; d = Abstand zweier aufeinanderfolgender Netzebenen; λ = Wellenlänge der gebeugten Strahlung; n = ganze Zahl)

Ist r der Radius des Beugungsringes auf der Photoplatte und L der Abstand Präparat - Photoplatte, so gilt wegen der kleinen Glanzwinkel in guter Näherung:

$$(2) \qquad r / L = \operatorname{tg} 2\vartheta \approx \sin 2\vartheta \approx 2 \sin\vartheta$$

Damit folgt dann aus Gleichung (1):

(3) $$d = n\lambda L / r$$

Bei bekanntem λ und L lassen sich die Gitterkonstanten durch Ausmessen der Beugungsradien r bestimmen. (Die Apparatekonstante $L\lambda$ wurde durch Eichmessungen mit Thalliumchlorid bestimmt.)

Mit Hilfe der so gewonnenen Gitterkonstanten kann entschieden werden, ob die Reflexe dem reinen Metall, einem Oxid oder anderen vorhandenen Deckschichten zugeordnet werden müssen.

Die Katalysatoren wurden je eine halbe Stunde in H_2O_2-Lösungen verschiedener Konzentration und mit verschiedenem pH-Wert gebracht und anschließend mittels Elektronenbeugung auf etwa auftretende Veränderungen, vor allem Oxidbildung, untersucht.

2. Reaktionskinetik

a. Versuchsanordnung

Der Zerfall des Wasserstoffperoxids wurde in einem geschlossenen System durch Messung des entwickelten Sauerstoffs verfolgt.

Die Reaktion fand in einem Dreihals-Rundkolben von 500 ml Inhalt statt. Zur Durchmischung der Reaktionslösung wurde ein Glas-Rührer in den Kolben eingeführt. Die fettfreie Abdichtung war durch eine aus Teflon gefertigte Manschette gewährleistet (Abb. 1). Die Umdrehungszahl des Rührmotors war zwischen 170 und 1500 U/min stufenlos regulierbar. Der Katalysator wurde an einem Glasstab befestigt und in die Reaktionslösung gehängt.

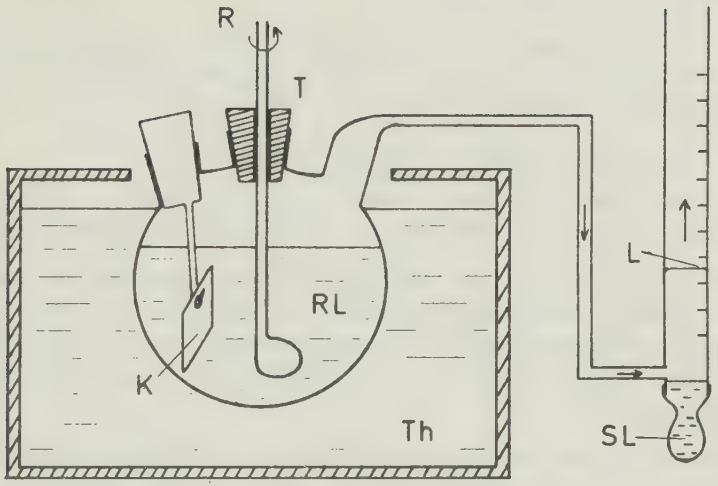

Abb. 1 Versuchsanordnung (Th = Thermostat; RL = Reaktionslösung; K = Katalysator; R = Rührer; T = Teflonmanschette; SL = Seifenlösung; L = Seifenlamelle)

Bei früheren Untersuchungen wurde der Katalysator am Rührer befestigt und durch die Lösung bewegt. Dabei war, wegen der Mitbewegung der Lösung, eine gute Durchmischung in der Umgebung des Katalysators nicht gewährleistet. Außerdem läßt sich bei der jetzt angewandten Methode der Katalysatoraustausch leichter und schneller bewerkstelligen und der Reaktionsbeginn genauer festlegen.

Der bei der Reaktion entstehende Sauerstoff wurde in ein Seifenblasen-Fluxmeter geleitet. Dieses besteht im wesentlichen aus einem in ml geeichten Glasrohr, in welchem eine Seifenlamelle durch das unten eingeleitete Gas nach oben getrieben wird. Mit einer Stoppuhr wird die Zeit ge-

messen, in der die Seifenlamelle den Weg zwischen zwei Marken zurücklegt, also die Zeit, in der ein bestimmtes Gasvolumen entwickelt wird.

Der das Reaktionsgefäß umgebende Thermostat erlaubte die Einstellung der gewünschten Reaktionstemperatur mit einer Genauigkeit von ± o,1 °C.

Das Reaktionsvolumen betrug jeweils 25o ml.

Die Rührgeschwindigkeit betrug in allen Fällen, in denen nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist, 62o U/min.

Das Reaktionsgefäß, der Rührer und der Kontakthalter wurden vor jedem Versuch sorgfältig mit 1o % iger heißer Natronlauge (zum Entfernen von Fett) gereinigt, mit konzentrierter Salpetersäure gespült und zweimal in tridest. Wasser ausgekocht.

Im gereinigten Reaktionsgefäß fand ohne Katalysator kein meßbarer Zerfall statt.

b. Meßmethode

Zur Verfolgung des Reaktionsablaufes wurden in möglichst geringen Zeitabständen die zur Entwicklung von jeweils v ml Sauerstoff benötigten Zeiten gemessen.

Die Bestimmung der Anfangskonzentration c_o der Reaktionslösung erfolgte durch Titration mit o,1 n Kaliumpermanganatlösung; die zu den jeweiligen Reaktionszeiten gehörenden Konzentrationen wurden aus den Meßwerten berechnet, die Endkonzentration wurde nochmals durch Titration überprüft.

Meßwerte:

t_i = Laufzeit der Reaktion in min.; Zeitintervall zwischen Versuchsbeginn und der i-ten Messung.
Die Zeit wird in der Mitte der i-ten Messung abge-

lesen, also nachdem sich 1/2 v (ml) Sauerstoff entwickelt hat.

Δt_i = Zeit in sec., die für die Entwicklung von v ml Sauerstoff bei der i-ten Messung benötigt wird.

v = Volumen Sauerstoff in ml, welches sich in der Zeit Δt_i entwickelt.

T = Temperatur des Seifenblasen-Fluxmeters in ^oK.

p = Luftdruck in mm Hg.

Daraus läßt sich nun die Reaktionsrate R_i berechnen:

$$(4) \qquad R_i = \frac{2 \cdot 60 \cdot v \cdot (p - p_w)}{R \cdot V \cdot T \cdot \Delta t_i} \quad \left(\frac{\text{zerfallene Mole } H_2O_2}{1 \cdot \text{min}} \right)$$

wobei

p_w = Wasserdampfdruck bei T ^oK in mm Hg.

V = Volumen H_2O_2-Lösung in l.

R = Gaskonstante in ml·mm Hg / Mol · ^oK

Trägt man in einem Diagramm die Laufzeit t eines Versuches gegen die Reaktionsrate R_i auf (Abb. 2a)+, so gibt die schraffierte Fläche ein Maß für die entwickelte Menge Sauerstoff und damit für die Anzahl zerfallener Mole H_2O_2. Die gesamte, zwischen Kurve und Abszisse liegende Fläche, ist proportional der Anfangskonzentration. Zieht man die zwischen t_o und t_x liegende Fläche von der Gesamtfläche ab, so ist die verbleibende Fläche proportional der Konzentration zur Zeit t_x.

Eine Meßreihe besteht nun aus der Bestimmung von Teilflächen, aus denen die Gesamtfläche durch ein Integrationsverfahren errechnet wird (Abb. 2b).

+ In Abb. 2 wird das Verfahren vom Reaktionsbeginn an dargestellt. Im dargestellten Bereich (Formierung, s.S. 39) steigt daher die Reaktionsrate R mit der Zeit.

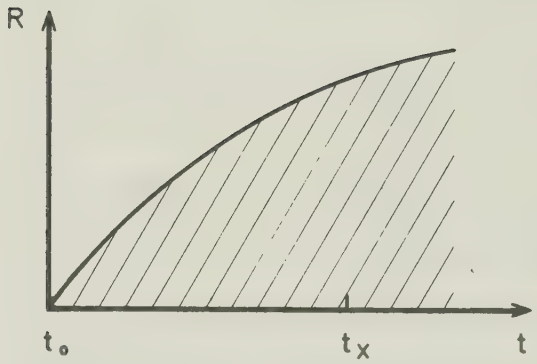

Abb. 2a Abhängigkeit der Reaktionsrate R von der Laufzeit t eines Versuches

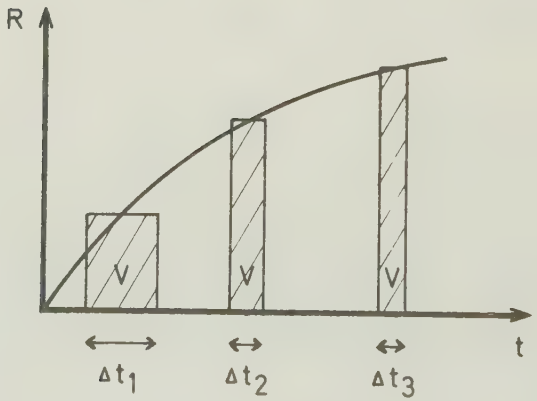

Abb. 2b Gemessene Teilflächen V, mit deren Hilfe die Gesamtfläche errechnet wird

Da Δt_i proportional R_i ist, werden die R_i einer Laufzeit t_i zugeordnet, welche in der Mitte von Δt_i liegt.

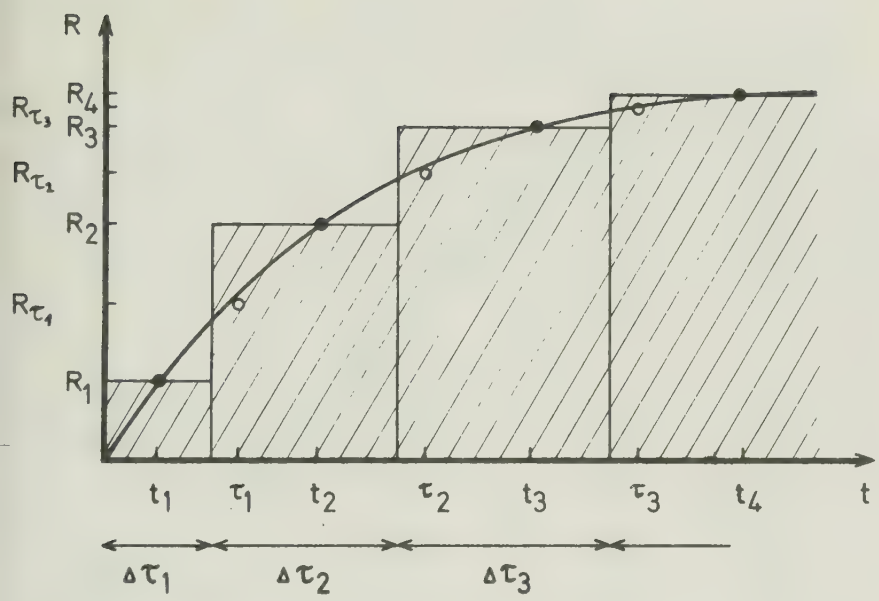

Abb. 2c Integrationsverfahren

Die Integration besteht aus der Summation der Produkte $R_i \cdot \Delta\tau_i$ (Abb. 2c), wobei

$$\Delta\tau_i = \frac{t_{i+1} - t_{i-1}}{2} \tag{5}$$

Um etwaige Fehler der R_i auszugleichen, verwendet man für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k Mittelwerte der R_i und zwar:

$$R_\tau = \frac{R_i + R_{i+1}}{2} \tag{6}$$

Diesen Mittelwerten R_τ ist nun die Laufzeit τ zugeordnet:

$$\tau = t_i/2 + \sum \Delta\tau_i \tag{7}$$

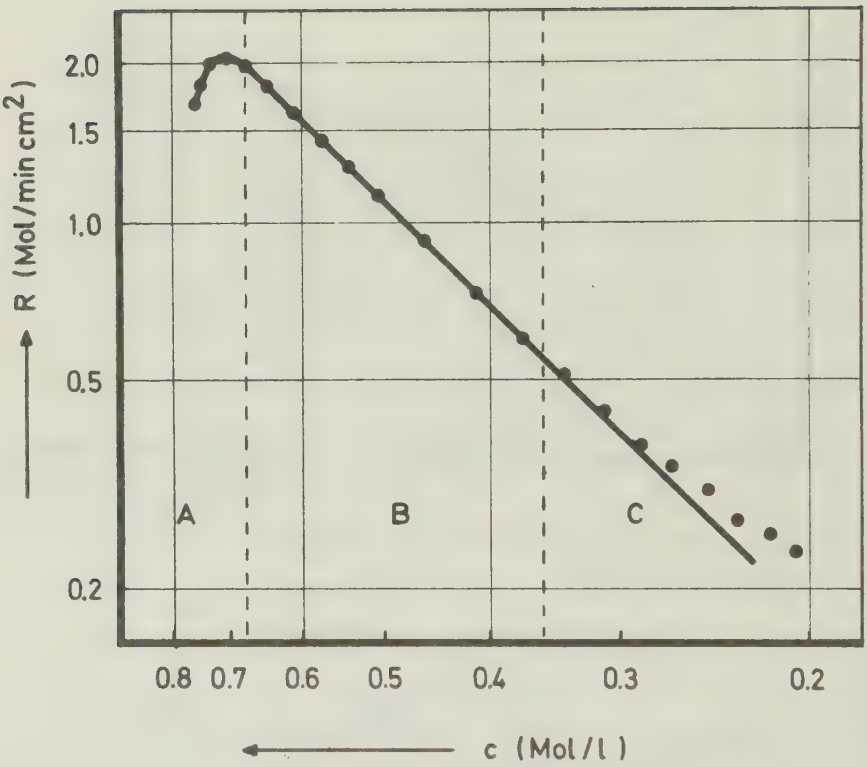

Abb. 3 Darstellung des Reaktionsverlaufs in einem log R - log c - Diagramm (Ag bei 35 °C und pH 8)
(Bereich A: Formierung; Bereich B: konstante Reaktionsordnung; Bereich C: Vergiftung)

Daraus ergibt sich dann die Konzentration c_τ zur Zeit τ:

$$c_\tau = c_o - R_1 \cdot t_1/2 - \sum_i R_i \cdot \Delta\tau_i \qquad (8)$$

und damit, soweit es sich um den Fall eines einfachen kinetischen Grenzgesetzes handelt, die Geschwindigkeitskonstante k:

$$(9) \qquad k_n = \frac{R_\tau \cdot V/F}{c_\tau^n} = \frac{R}{c_\tau^n}$$

wobei n = Reaktionsordnung und F = Katalysatoroberfläche in cm^2.

Die Reaktionsordnung läßt sich aus der Steigung der Kurve in einem log R - log c - Diagramm entnehmen (Abb. 3).

Wie aus Abb.3 hervorgeht, verläuft die Reaktion im Bereich B nach einer 2. Ordnung. Über die Bedeutung der Abschnitte A (Formierungsbereich) und C (Vergiftungsbereich) siehe Seite 39 bzw. Seite 42.

Die Reaktionsraten wurden in Abständen von o,5 Minuten bei hohen Raten und bis zu Abständen von 5 Minuten bei niedrigen Raten gemessen.

Fehlerbetrachtung

Unsere Meßgrößen sind c_o, t_i, Δt_i, V, T, p, sowie die Temperatur des Thermostatenbades. Damit sind die Größen gegeben, die die Meßfehler unserer Ergebnisse festlegen.

Der Meßfehler bezüglich der Bestimmung der Anfangskonzentration c_o beträgt etwa ± 2 %. (Wir haben das in eigenen Versuchen durch mehrmalige Titration derselben Lösung festgestellt.) Das ergibt für die Geschwindigkeitskonstante k einen maximalen Fehler von etwa 5 %.

Der Zeitmeßfehler bei der Bestimmung von Δt_i lag bei etwa ± o,2 sec. Der k-Wert erhält dadurch einen Fehler von maximal 1 %.

Der Zeitmeßfehler bei der Bestimmung von t_i betrug etwa ± 3 sec. Der k-Wert erhält dadurch einen Fehler von maximal 2 %.

Das Substratvolumen V wurde auf etwa ± o,25 ml genau bestimmt. Das macht bei 25o ml einen vernachlässigbar kleinen Fehler von ± o,1 %.

T und p wurden auf o,5 °C bzw. o,5 Torr genau bestimmt. Geht man mit einem Fehler von 1 °C bzw. 1 Torr in die k-Berechnung ein, so weist der k-Wert einen Fehler von maximal o,2 % auf. Dieser Fehler kann ebenfalls vernachlässigt werden.

Das Thermostatenbad wurde auf ± o,1 °C konstant gehalten. Ein Fehler von o,2 °C ergibt für den k-Wert einen Fehler von maximal 1 %.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k sind also im Höchstfalle mit einem Meßfehler von etwa 1o % behaftet.

Die Meßergebnisse waren gut reproduzierbar. Die einzelnen Versuche ließen sich innerhalb einer Fehlergrenze von 1o % beliebig oft wiederholen. Die Mehrzahl unserer Versuche war mit einem Fehler von weniger als 5 % reproduzierbar.

3. Verwendete Substanzen

Das bei unseren Versuchen verwendete Wasserstoffperoxid wurde von den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN MÜNCHEN + auf elektrolytischem Wege als 3o %-ige Lösung hergestellt. Diese war frei von Stabilisatoren. Um einen möglichst großen Reinheitsgrad zu erzielen, haben wir die Substanz noch einer zweifachen Vakuumdestillation bei 5o °C unterzogen. Das zur Verdünnung der Wasserstoffperoxidlösung verwendete destillierte Wasser haben wir ebenfalls zweimal in einer HERAEUS-Quarzapparatur destilliert.

Das zur Einstellung des pH-Wertes der Reaktionslösung benützte NaOH (Reinheitsgrad p.a.) stammte von der Firma RIEDEL DE HAEN, das zur Titration verwendete $KMnO_4$ (p.a.)

+ Für die kostenlose Überlassung des Wasserstoffperoxids sei dieser Firma und besonders Herrn Dr. Faber herzlich gedankt.

von der Firma MERCK A.G.

Die Katalysatoren wurden von der Firma DEGUSSA in Form von o,1 mm dicken Blechen hergestellt (Reinheit 99,99 %). Es wurden elf verschiedene Katalysatoren verwendet: reines Silber, reines Gold und die zu 1o % abgestuften Legierungen der beiden Metalle.

Die Größe der Katalysatoren lag zwischen etwa 3 cm^2 bei Silber und 1o cm^2 bei Gold.

4. Vorbehandlung der Katalysatoren

Die Vorbehandlung der Katalysatoren erfolgte mit dem Ziel, eine möglichst saubere und glatte Oberfläche zu erhalten. Bei der Entfernung der durch die Herstellung und die Lagerung an der Luft möglicherweise aufgetretenen Verunreinigungen der Kontaktoberflächen mußte auf die Erhaltung der Legierungszusammensetzung und auf die Verhinderung von Oxidbildung, die z.B. bei Ätzung mit oxidierenden Säuren auftritt, geachtet werden. Außerdem sollte die Oberflächenaufrauhung nicht zu groß sein, da sonst bei den Elektronenbeugungsaufnahmen wegen eines großen Streuuntergrundes keine scharfen Beugungsbilder erzeugt werden können. Aus diesen Gründen wählten wir als normale Vorbehandlungsmethode das mechanische Polieren der Katalysatoroberflächen.

Die Katalysatoren wurden zuerst mit Azeton (p.a.) gereinigt, um möglicherweise vorhandene Fettspuren (Fingerabdrücke!) zu beseitigen, und mit tridest. Wasser gut gespült. Anschließend wurden sie zuerst mit gröberem und dann mit feinstem Schmirgelpapier ("Polierrot" der Firma SCHRÖDER) poliert, mit tridest. Wasser kräftig gespült, 2 Minuten lang kathodisch behandelt und nochmals gespült.(Die kathodische Behandlung bewirkt eine quantitativ reproduzierbare Regeneration der Katalysatoren und damit eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen (Lit. 13).

In gesonderten Versuchen wurde die Auswirkung verschiedener Vorbehandlungsmethoden auf die Versuchsergebnisse an Silber und an Gold überprüft. Dabei wurde festgestellt, daß die Aktivität geätzter Katalysatoren etwa 1/3 des Wertes polierter Katalysatoren beträgt. Die Meßergebnisse waren unabhängig von der Art des verwendeten Schmirgelpapiers. Durch kathodische Reduktion des Katalysators vor Versuchsbeginn verkürzte sich die Formierungszeit (siehe Seite 4o), die katalytische Aktivität wurde dadurch nicht verändert.

C. Ergebnisse

1. Elektronenbeugung

Während der Kinetikmessungen sollte am Katalysator weder Silberablösung (um die Legierungszusammensetzung zu erhalten) noch Oxidbildung stattfinden. Da Silberablösung nur in sauren H_2O_2-Lösungen erfolgt (Lit. 12), verwendeten wir für die Legierungen Reaktionslösungen mit pH 8. (Bei diesem pH konnten in der Lösung keine Silber-Ionen nachgewiesen werden.)

Die Legierungsreihe wurde nach Behandlung mit 5- bis o,o5-molaren H_2O_2-Lösungen bei pH 8 mit Hilfe der Elektronenbeugung auf Oxidbildung untersucht. In 5-molaren Lösungen zeigte sich auf den silberhaltigen Katalysatoren eine sehr schwache Oxidbedeckung. Nach Behandlung mit Lösungen, deren Konzentrationen zwischen 4m und 5m H_2O_2 lagen, wurden noch einige zusätzliche Linien auf den Elektronenbeugungsaufnahmen festgestellt. Diese Linien waren jedoch so schwach, daß eine Ausmessung und Identifizierung nicht vorgenommen werden konnte. Bei Konzentrationen $\leq$ 4m konnte kein Oxid festgestellt werden (Abb. 4).

An reinem Gold trat in keinem Fall (Untersuchungen im Bereich pH 4 bis 9) eine Oxidbedeckung auf.

An Silberkontakten entsteht bei pH 5,5 in 1,2- bis 5-molaren H_2O_2-Lösungen eine Oxidbedeckung (Lit. 9).

Dieses Oxid wurde als das von GOSSNER und POLLE (Lit. 21) gefundene Oberflächenoxid AgO_x identifiziert. Diese Verbindung (Ag(II)-Oxid?) besitzt kubische Struktur (a = 5,55 Å) mit flächenzentriertem Silber-Teilgitter.

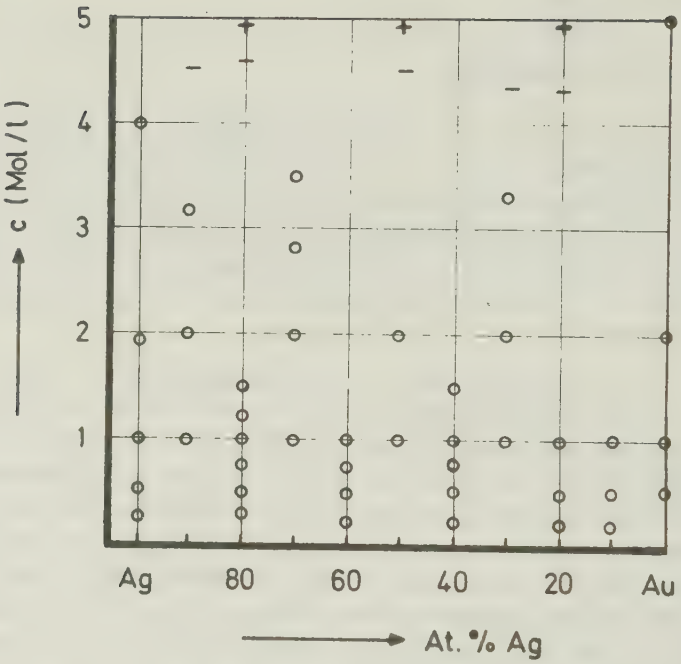

Abb. 4 Bildung von AgO_x in Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration bei pH 8 (o = kein AgO_x nachgewiesen; + = AgO_x nachgewiesen; - = außer den Ag- bzw. Au-Linien noch wenige zusätzliche Linien, die jedoch so schwach, daß eine Identifizierung nicht möglich)

2. Reaktionsordnungen

Die Zerfallsgeschwindigkeit v der heterogen katalysierten Reaktion ist im Falle einer einfachen Grenzkinetik gegeben durch die Gleichung

(1o) $$v = -dm/dt = F \cdot k \cdot c^n$$

(m = Anzahl der zersetzten H_2O_2-Mole; c = H_2O_2-Gesamtkonzentration; n = Reaktionsordnung; k = Geschwindigkeitskonstante; F = Katalysatoroberfläche)

Drückt man die Mengengröße m durch die H_2O_2-Konzentration c aus, so geht das Reaktionsvolumen V in die Geschwindigkeitsgleichung ein und man erhält

$$(11) \qquad -dc/dt = F/V \cdot k \cdot c^n$$

- dc/dt entspricht definitionsgemäß unserer mit R_τ bezeichneten Reaktionsrate. Wir können also schreiben:

$$(12) \qquad R_\tau = F/V \cdot k \cdot c_\tau^n$$

Logarithmiert lautet diese Gleichung

$$(13) \qquad \log R = n \log c_\tau + \log k$$

Dabei ist $R = R_\tau \cdot V/F$ die auf 1 Liter des Reaktionsvolumens V und auf 1 cm^2 (geometrische) Oberfläche F des Katalysators normierte Reaktionsrate zur Zeit τ.

Trägt man in einem Diagramm log R gegen log c auf (Abb. 3), so ist aus der Steigung der Kurve die Reaktionsordnung n ablesbar; aus dem Achsenabschnitt für c = 1 (Mol/l) erhält man die Geschwindigkeitskonstante k.

Die reaktionskinetischen Versuche wurden in dem Konzentrationsbereich von 5 bis o,o5 m H_2O_2 an den Legierungen bei pH 8 und an Silber und Gold bei pH 5,5 (reine 1m H_2O_2-Lösung ohne Zusatz), bei pH 7, bei pH 8 und bei pH 9 durchgeführt.

Die Einstellung der gewünschten pH-Werte erfolgte durch Zugabe vorher berechneter Mengen Natronlauge bzw. Schwefelsäure. Die zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes benötigte Menge Natronlauge läßt sich aus dem H_2O_2-Dissoziationsgleichgewicht (14), dem Ionenprodukt des Wassers (15),

der Elektroneutralitätsbeziehung (16) und der Beziehung zwischen der H_2O_2-Gesamtkonzentration und der Konzentration des undissoziierten Wasserstoffperoxids (17) wie folgt berechnen:

$$(14) \qquad \frac{(H^+)\,(OOH^-)}{(H_2O_2)} = K_D = 3{,}5\ 10^{-12} \quad (\text{für } 35\ ^\circ C)$$

$$(15) \qquad (H^+)\,(OH^-) = K_W = 1{,}4\ 10^{-14} \quad (\text{für } 35\ ^\circ C)$$

$$(16) \qquad (H^+) + (Na^+) = (OOH^-) + (OH^-)$$

$$(17) \qquad (H_2O_2) + (OOH^-) = c$$

($c = H_2O_2$-Gesamtkonzentration, welche bei der Titration ermittelt wird)

Dieses Gleichungssystem liefert die Beziehung:

$$(18) \qquad (Na^+) = \frac{1{,}4\cdot 10^{-14}}{(H^+)} - (H^+) + \frac{3{,}5\cdot 10^{-12}\cdot c}{(H^+) + 3{,}5\cdot 10^{-12}}$$

Für den untersuchten pH-Bereich (bis maximal pH 9) kann im Nenner des dritten Terms die Größe $3{,}5\cdot 10^{-12}$ ($= K_D$) gegen (H^+) vernachlässigt werden. Außerdem liefert der zweite Summand keinen wesentlichen Beitrag. Gleichung (18) vereinfacht sich deshalb zu:

$$(19) \qquad (Na^+) = \frac{3{,}5\cdot 10^{-12}\cdot c + 1{,}4\cdot 10^{-14}}{(H^+)} \quad (\text{Mol/l})$$

Aus Gleichung (19) läßt sich die NaOH-Menge berechnen, die

man zusetzen muß, um bei gegebener H_2O_2-Gesamtkonzentration in der Lösung die gewünschte H^+-Ionenkonzentration zu erzeugen.

Die Richtigkeit der eingestellten pH-Werte wurde durch Messung mit einem pH-Meßgerät überprüft.

Die für die Legierungsreihe gemessenen Reaktionsordnungen sind aus Abb.5 und aus Tabelle 1 zu entnehmen. Die Reaktionsordnung n läuft kontinuierlich, und wahrscheinlich sogar linear, von einer 2. Ordnung beim Silber zu einer 1. Ordnung beim Gold. Die gemessenen Reaktionsordnungen zeigten sich unabhängig von Konzentration, pH-Wert und Reaktionstemperatur (10 bis 60 °C) der Lösung.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen an den reinen Metallen erwies sich als ausgezeichnet. So wurde an reinem Silber und an reinem Gold nie eine andere Ordnung als 2,o bzw. 1,o gemessen.

Die Legierungen wiesen eine mehr oder weniger starke Streuung auf (Abb. 5). Manchmal trat eine Streuung der Meßpunkte innerhalb eines Versuches auf, sodaß die Lage der Geraden, und damit die Reaktionsordnung, nicht ganz eindeutig festgelegt war. Bei anderen Versuchen lagen die Meßpunkte exakt auf einer Geraden, jedoch lieferten verschiedene Versuche verschiedene Reaktionsordnungen.

3. Reaktionsgeschwindigkeiten und Geschwindigkeitskonstanten

Nach Gleichung (9)

$$k_n = R / c^n \qquad (9)$$

lassen sich mit Hilfe der aus der Steigung der Geraden entnommenen Reaktionsordnungen n die Geschwindigkeitskonstanten k_n berechnen. Bei der Berechnung der k_n haben

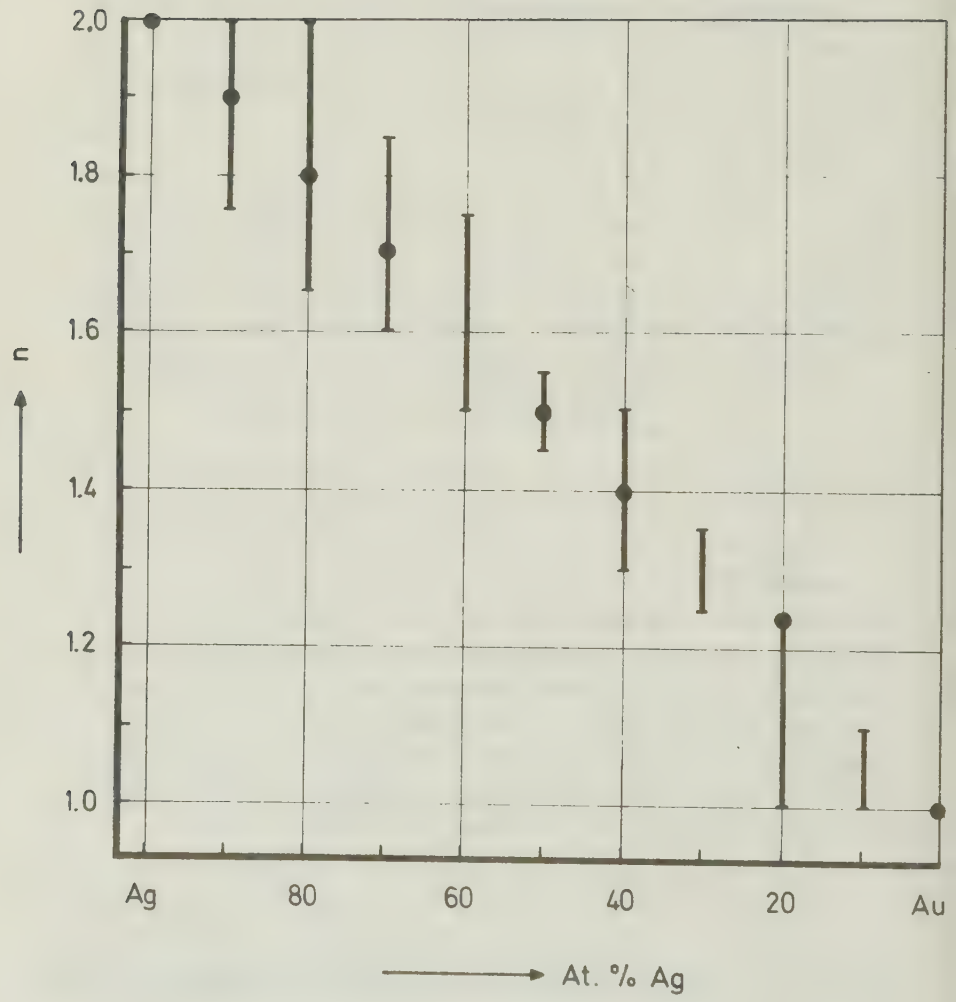

Abb. 5 Reaktionsordnung n in Abhängigkeit von der Legierungszusammenstzung (I = Bereich aufgetretener Werte; • = in überwiegender Mehrzahl aufgetretene Werte)

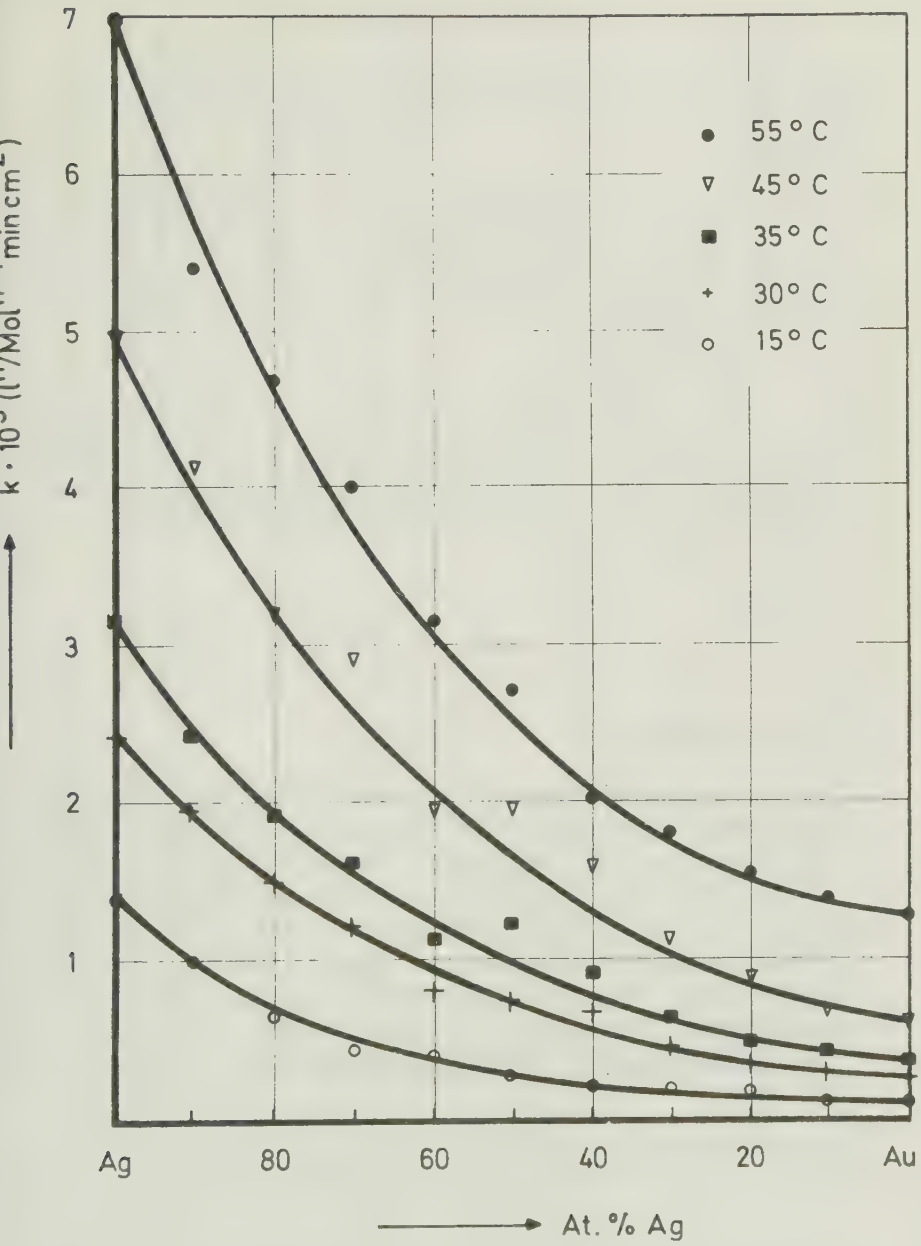

Abb. 6 Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen (pH 8)

wir für die wahre Kontaktoberfläche F die geometrische Oberfläche der Kontakte eingesetzt. Die angegebenen Werte beziehen sich also auf 1 cm^2 geometrische Kontaktoberfläche.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_n der Legierungsreihe wurden bei verschiedenen Temperaturen, bei 15, 3o, 35, 45 und 55 °C bestimmt. Für jeden Katalysator wurde der seiner Reaktionsordnung entsprechende k-Wert berechnet (Abb. 6 und Tab. 1).

Die Reaktionsgeschwindigkeit v liegt für Silber bei pH 8 und 9 um etwa einen Faktor 5 höher als für Gold. Sie sinkt mit wachsendem Goldgehalt zuerst stark und dann schwächer. Bei pH 5,5 liegt v für Silber wegen der unterschiedlichen pH-Abhängigkeit (s. Seite 23) um etwa einen Faktor 2o höher als für Gold.

4. pH - Abhängigkeit

Untersuchungen des H_2O_2-Zerfalls an Silber (Lit. 12) haben eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH der Lösung gezeigt (Abb. 7b), deren Art den Schluß nahelegt, daß der H_2O_2-Zerfall über zwei simultan ablaufende Mechanismen stattfindet, über einen bis etwa pH 8 überwiegenden pH-unabhängigen Mechanismus mit H_2O_2 als Reaktant und einen pH-abhängigen Mechanismus mit OOH^--Ionen als maßgebenden Reaktanten. Diese Reaktion gewinnt im Alkalischen infolge der Zunahme der OOH^--Konzentration gemäß der Dissoziationsgleichung

$$(14) \qquad (OOH^-) = \frac{K_D\,(H_2O_2)}{(H^+)}$$

mehr und mehr an Gewicht.

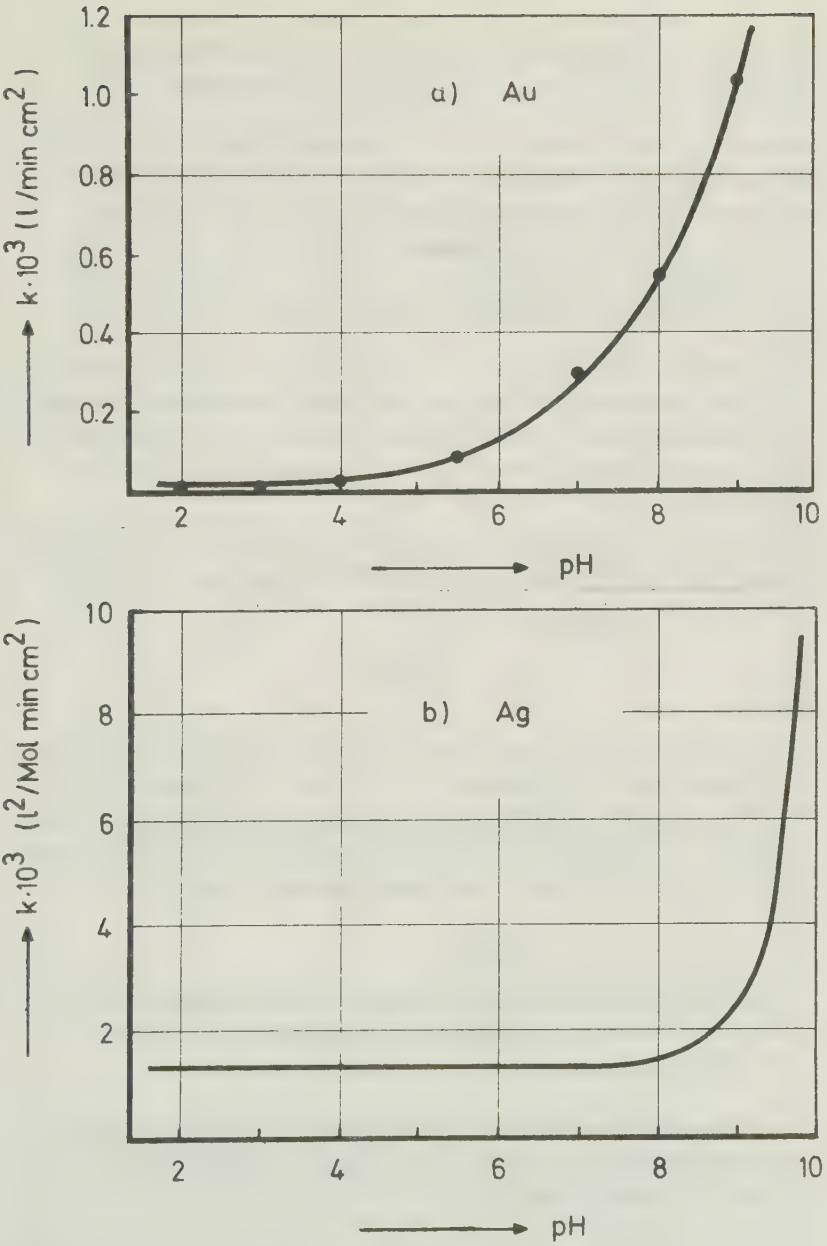

Abb. 7 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k vom pH der H_2O_2-Lösung. a) Gold bei 45 °C
b) Silber bei 35 °C (nach Lit. 9, 12)

Es erschien daher von Wichtigkeit, die pH-Abhängigkeit des H_2O_2-Zerfalls auch für Gold zu untersuchen.

Bezüglich der grundsätzlich vorhandenen Abhängigkeit des pH von der H_2O_2-Konzentration (Dissoziationsgleichung) und einer damit zusammenhängenden pH-Zunahme während des Zerfalls ergaben Berechnungen und Messungen, daß diese Änderungen bei unseren Messungen sehr geringfügig sind. Der untersuchte pH-Bereich reichte von pH 2 bis pH 9 [+].

Die Untersuchungen ergaben im Bereich $pH > 4$ einen gleichmäßigen, starken Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k mit wachsendem pH. Im Bereich $pH < 4$ überwiegt vielleicht, ähnlich wie beim Silber, eine pH-unabhängige Reaktion (Abb. 7a).[x]

Für die pH-Abhängigkeit an Gold finden wir kein einfaches Gesetz wie an Silber ($v \sim (H^+)^{-1}$), sondern die ungewöhnliche Abhängigkeit (Abb. 8)

$$v \sim (H^+)^{-0,3}$$

Die Reaktionsordnung n zeigte keine pH-Abhängigkeit. Aktivierungsenergie, Häufigkeitsfaktor und die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Rührgeschwindigkeit waren dagegen in bestimmten Fällen pH-abhängig. Näheres darüber wird in den entsprechenden Abschnitten berichtet.

[+] Versuche im Bereich $pH > 9$ wurden nicht durchgeführt, da dort bereits ohne Katalysator ein beträchtlicher Zerfall einsetzte.

[x] Im Bereich $pH < 4$ sind die Meßergebnisse mit so großen Meßfehlern belastet, daß keine eindeutigen Aussagen gemacht werden können.

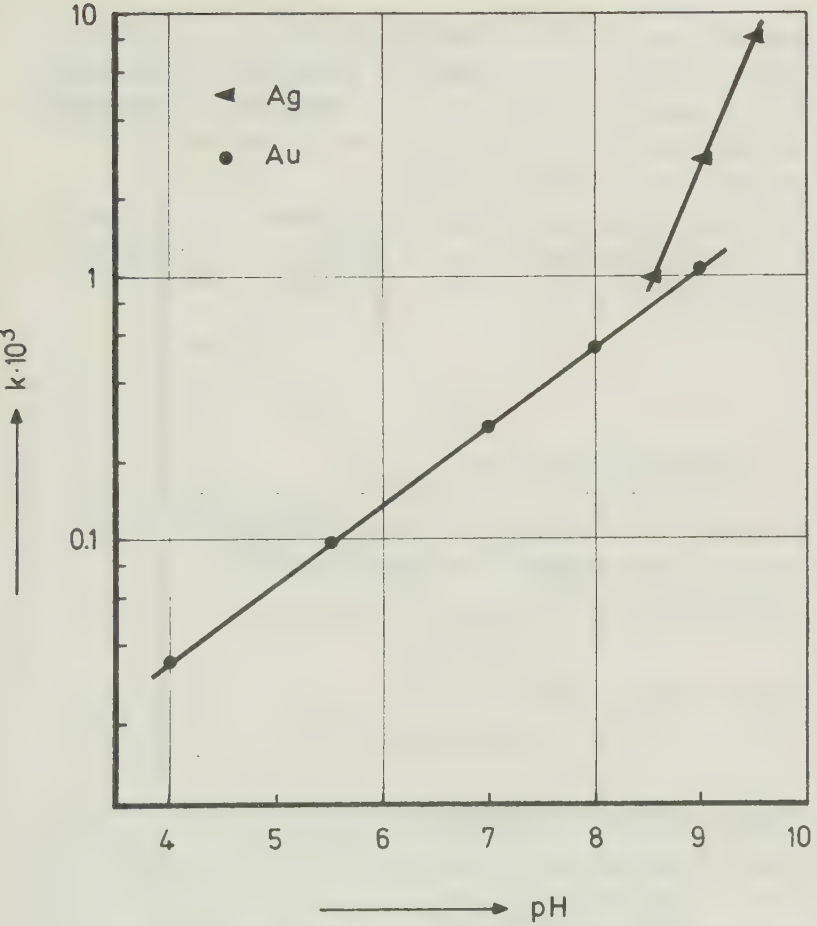

Abb. 8 Reaktionsordnung h bezüglich (H^+) für Ag und Au
(h = -1 für Ag und -o,3 für Au)

Um sicher zu sein, daß weder eine Auflösung von Silber, noch eine Oxidbildung stattfindet, wurden Messungen an den Legierungen im Bereich pH < 8 nicht durchgeführt. Eine Messung der pH-Abhängigkeit bei den Legierungen wurde deshalb unterlassen. Die Messungen an reinem Silber werden durch

eine Auflösung nicht beeinflußt.

Nach POLLE (Lit. 2o) ist zwar bei goldreichen Legierungen eine Auflösung von Silber nicht nachweisbar, es wird aber vermutet, daß sich an der Oberfläche dieser Legierungen eine Goldschutzschicht ausbildet.

Die Erhaltung der Legierungszusammensetzung an der Oberfläche der Katalysatoren könnte jedenfalls bei solchen Messungen nicht gewährleistet werden.

5. Temperaturabhängigkeit

Nach ARRHENIUS hängt die Geschwindigkeitskonstante k in folgender Weise von der Reaktionstemperatur T ab:

$$(2o) \qquad d \ln k / dT = q / R T^2$$

oder

$$(21) \qquad k = A \exp (- q / R T)$$

wobei q = Aktivierungsenergie und A = Häufigkeitsfaktor.

Liegen die Meßpunkte in einem $\ln k - 1/T$ - Diagramm auf einer Geraden, so sind obige Gleichungen erfüllt. Es läßt sich dann in bekannter Weise eine experimentelle Aktivierungsenergie und ein experimenteller Häufigkeitsfaktor aus der Steigung der Geraden bzw. dem Ordinatenabschnitt für $1/T = o$ berechnen.

Zur Ermittlung der experimentellen Aktivierungsenergien q und der experimentellen Häufigkeitsfaktoren A wurde der H_2O_2-Zerfall im Temperaturbereich zwischen 10 und 60 °C untersucht. Die Grenzen des Temperaturbereiches waren durch die sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeiten im einen Fall, sowie die sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und die

beträchtliche Wasserdampfentwicklung im anderen Fall wegen der damit verbundenen Ungenauigkeiten der Messungen bestimmt.

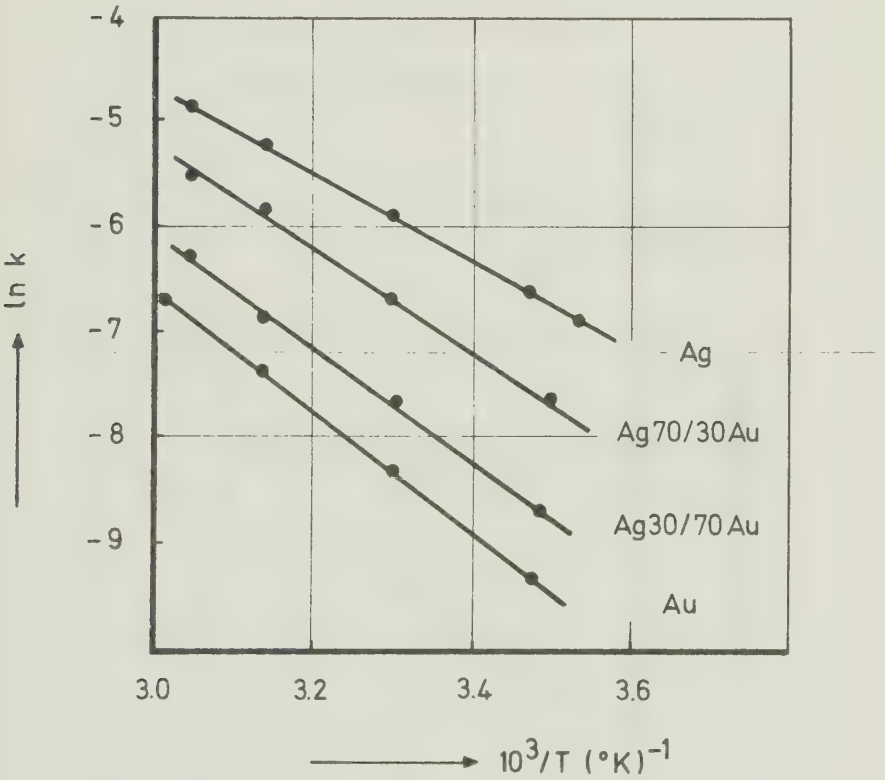

Abb. 9 Einige Arrheniusdiagramme (pH 8)

Die Meßpunkte lagen in allen Fällen mit guter Genauigkeit auf Arrheniusgeraden (Abb. 9). Diese wurden aus je 4 bis 5 Meßpunkten bei pH 8 in den Konzentrationsbereichen von 1 bis o,1 m und von 4 bis 3 m H_2O_2 bestimmt. An Silber und an Gold wurden auch Messungen bei pH 5,5 und bei pH 9 vorgenommen.

Die Einstellung der verschiedenen Temperaturen erfolgte meistens während eines einzigen Versuches durch schrittweises Aufheizen bzw. Abkühlen des Thermostatenbades. Meßpunkte aus getrennt angesetzten Versuchen ergaben Arrheniusgeraden gleicher Qualität.

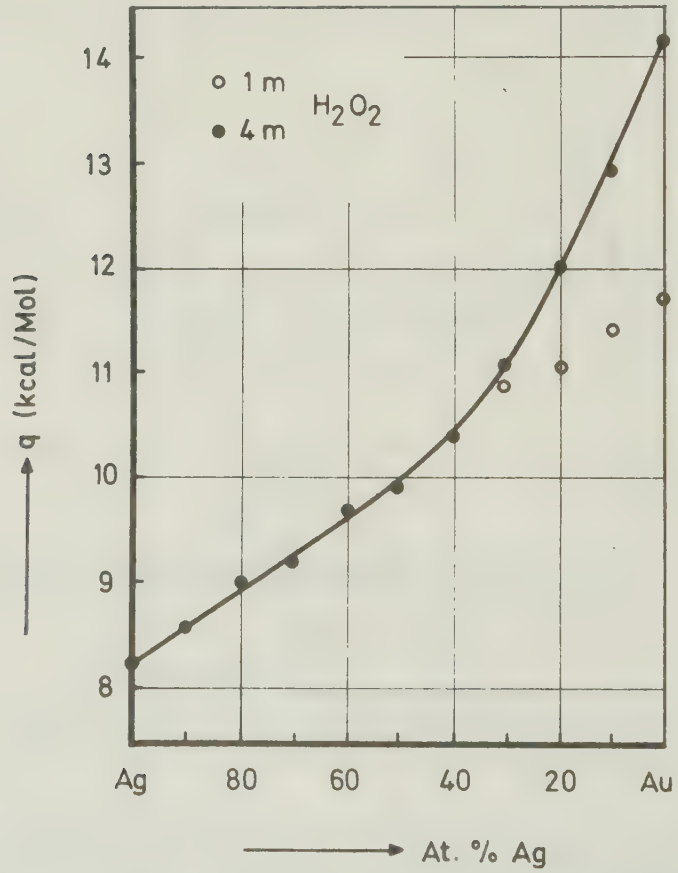

Abb. 1o Abhängigkeit der Aktivierungsenergie q von der Legierungszusammensetzung (o = rührabhängige Werte; • = rührunabhängige Werte)

Aus den gefundenen Arrheniusgeraden wurden die in Abb. 1o und Abb.11 dargestellten Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren berechnet (s.a. Tab. 1).

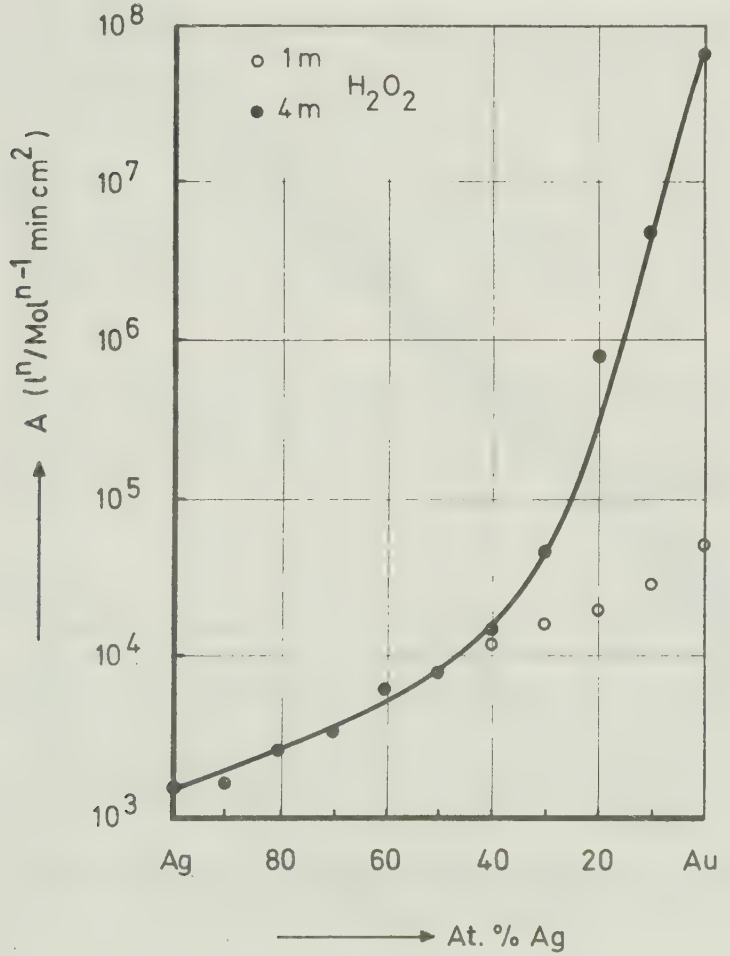

Abb. 11 Abhängigkeit des Häufigkeitsfaktors A von der Legierungszusammensetzung (o = rührabhängige Werte; • = rührunabhängige Werte)

Neben der normalen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k

(22) $\ln k = \ln A - q / R T$

tritt bei katalytischen Reaktionen unter Umständen eine Temperaturabhängigkeit in dem Sinne auf, daß in verschiedenen Temperaturbereichen verschiedene Reaktionsordnungen, Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren vorliegen. Im untersuchten Temperaturbereich von 10 bis 60 °C konnte bei unseren Messungen keine Abhängigkeit der Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren von der Temperatur festgestellt werden; jedenfalls war in den Arrhenius-Diagrammen keine Abweichung vom linearen Verlauf bemerkbar.

Zwischen den Aktivierungsenergien q und den Logarithmen der Häufigkeitsfaktoren ln A bestimmter Gruppen von Reaktionssystemen werden oft in guter Näherung lineare Zusammenhänge

(23) $\ln A = 1 / R\Theta \cdot q + \text{const.}$

gefunden. Man bezeichnet diese Erscheinung als Kompensationseffekt oder Theta-Regel. Die Arrheniusgeraden schneiden sich dann bei einer charakteristischen Temperatur Θ in einem gemeinsamen Punkt (oder wenigstens engen Bereich) (Abb. 12); infolge gesetzmäßiger Kompensation der kinetischen Parameter sind dort die Geschwindigkeitsgrößen gleich.

Für die Legierungsreihe Silber-Gold ist die Theta-Beziehung in 1 molaren Lösungen erfüllt (Abb. 13).+

+ Es sei darauf hingewiesen, daß es sich bei unseren obigen Darstellungen lediglich um ein formales Verfahren handelt, weil an den untersuchten Katalysatoren verschiedene Mechanismen ablaufen (siehe Diskussion).

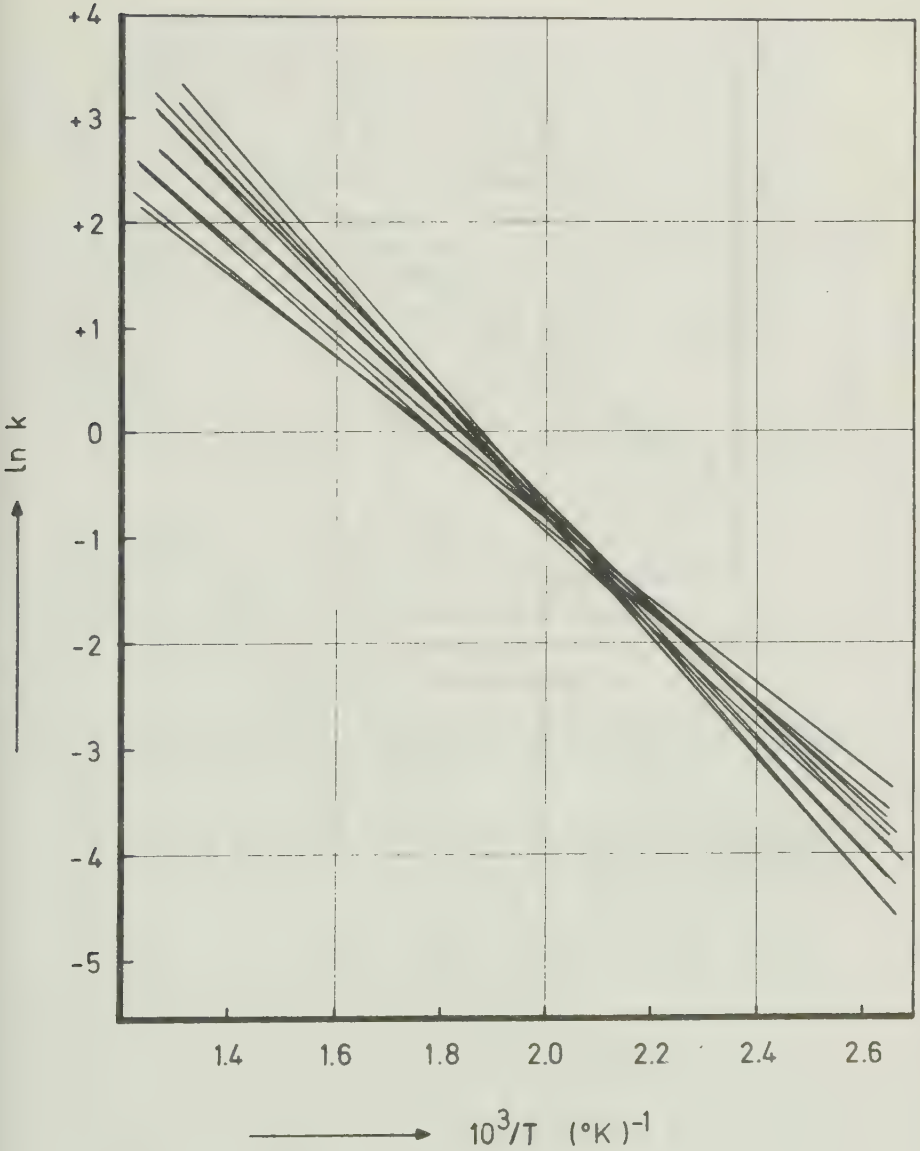

Abb. 12 Darstellung des Kompensationseffektes durch einen gemeinsamen Schnittpunkt (Schnittbereich) der Arrheniusgeraden für die Legierungsreihe Ag-Au

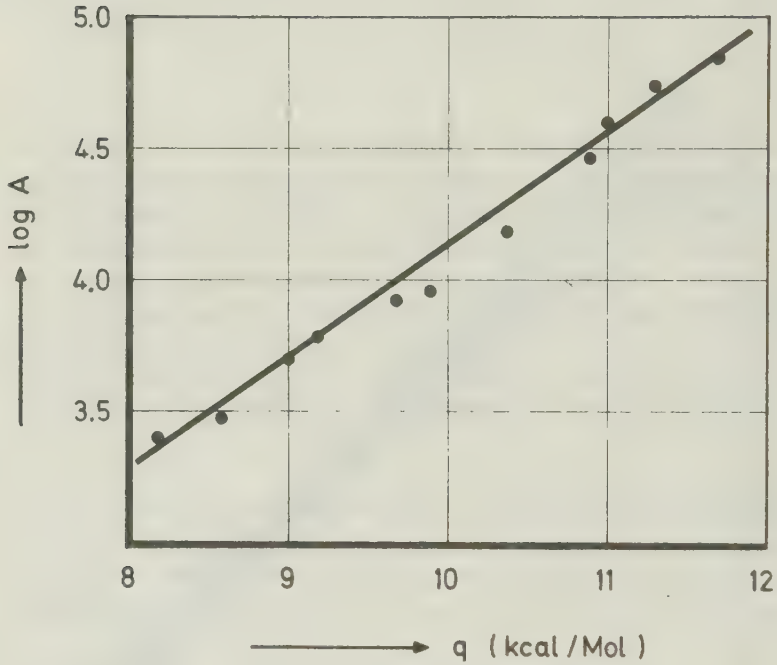

Abb. 13 Theta-Gerade für die Legierungsreihe Ag-Au

Für die charakteristische Temperatur Θ haben wir aus Abb.13 die Werte

$$\Theta = 485\ ^{\circ}K = 212\ ^{\circ}C$$

und

$$\ln k_{\Theta} = -1{,}05$$

entnommen.

6. Rührabhängigkeit

Zur Überprüfung der Frage, ob der H_2O_2-Zerfall an Gold, wegen der dabei gefundenen 1. Ordnung, diffusionsbestimmt sei, wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers zwischen 170 und 920 U/min variiert (Berechnungen ergaben, daß sich dann die Reaktionslösung mit Geschwindigkeiten zwischen ungefähr 30 und 180 cm/sec gegen die Katalysatoroberfläche bewegte). Im allgemeinen betrug die Rührgeschwindigkeit bei unseren Versuchen 620 U/min (120 cm/sec). Die verschiedenen Rührgeschwindigkeiten wurden jeweils während eines einzigen Versuches eingestellt.

Beim Silber ändert sich der Reaktionsverlauf, wie bereits von HEIDRICH (Lit. 9) festgestellt wurde, nicht mit der Rührgeschwindigkeit (Abb. 14).

Beim Gold steigt die Reaktionsgeschwindigkeit im Konzentrationsbereich $c < 2{,}5$ m linear mit der Rührgeschwindigkeit, jedoch nur unterhalb einer vom pH der Lösung abhängigen Reaktionstemperatur. Mit steigender Temperatur wird diese Abhängigkeit geringer und verschwindet ganz bei etwa 45 °C in Lösungen mit pH 9 ($c < 1$ m) und bei etwa 55 °C für pH 8 ($c < 1$ m) (Abb. 15a, 15b, 16). Bei pH 5,5 wurde im untersuchten Temperaturbereich noch keine Rührunabhängigkeit erreicht. Bei 35 °C wurde bei pH 5,5 und bei pH 8 die gleiche Rührabhängigkeit festgestellt. Im Konzentrationsbereich $c > 2{,}5$ m bestand im untersuchten pH- und Temperaturbereich keine Rührabhängigkeit.

Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß sich bei Rührabhängigkeit die scheinbare Aktivierungsenergie mit der Rührgeschwindigkeit ändert. Es war daher notwendig, um Aussagen über die Gültigkeit der für die Aktivierungsenergie gemessenen Werte machen zu können, auch die Rührabhängigkeit der Legierungen zu untersuchen.

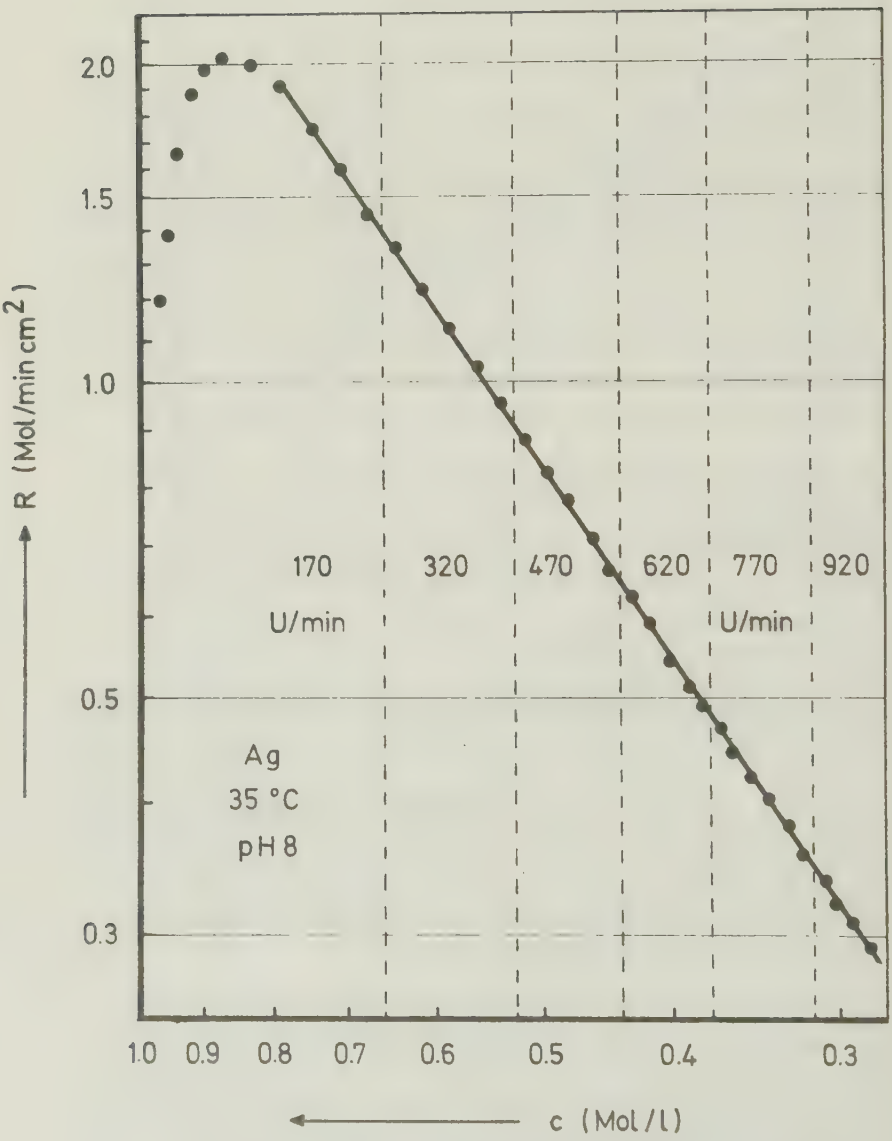

Abb. 14 Reaktionsverlauf an Silber bei Änderung der Rührgeschwindigkeit bei 35 °C und pH 8

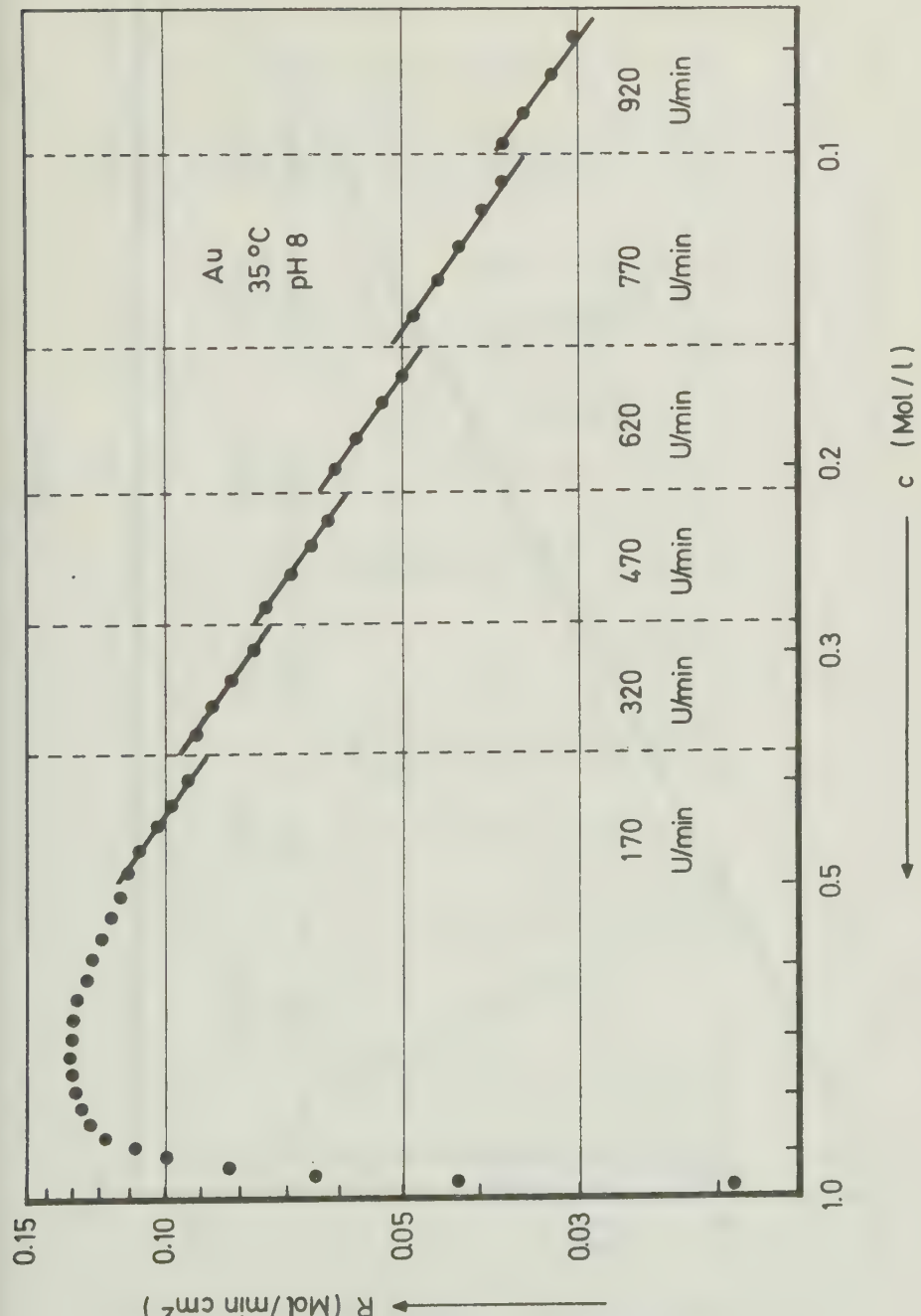

Abb. 15a Reaktionsverlauf an Gold bei Änderung der Rührgeschwindigkeit bei 35 °C und pH 8

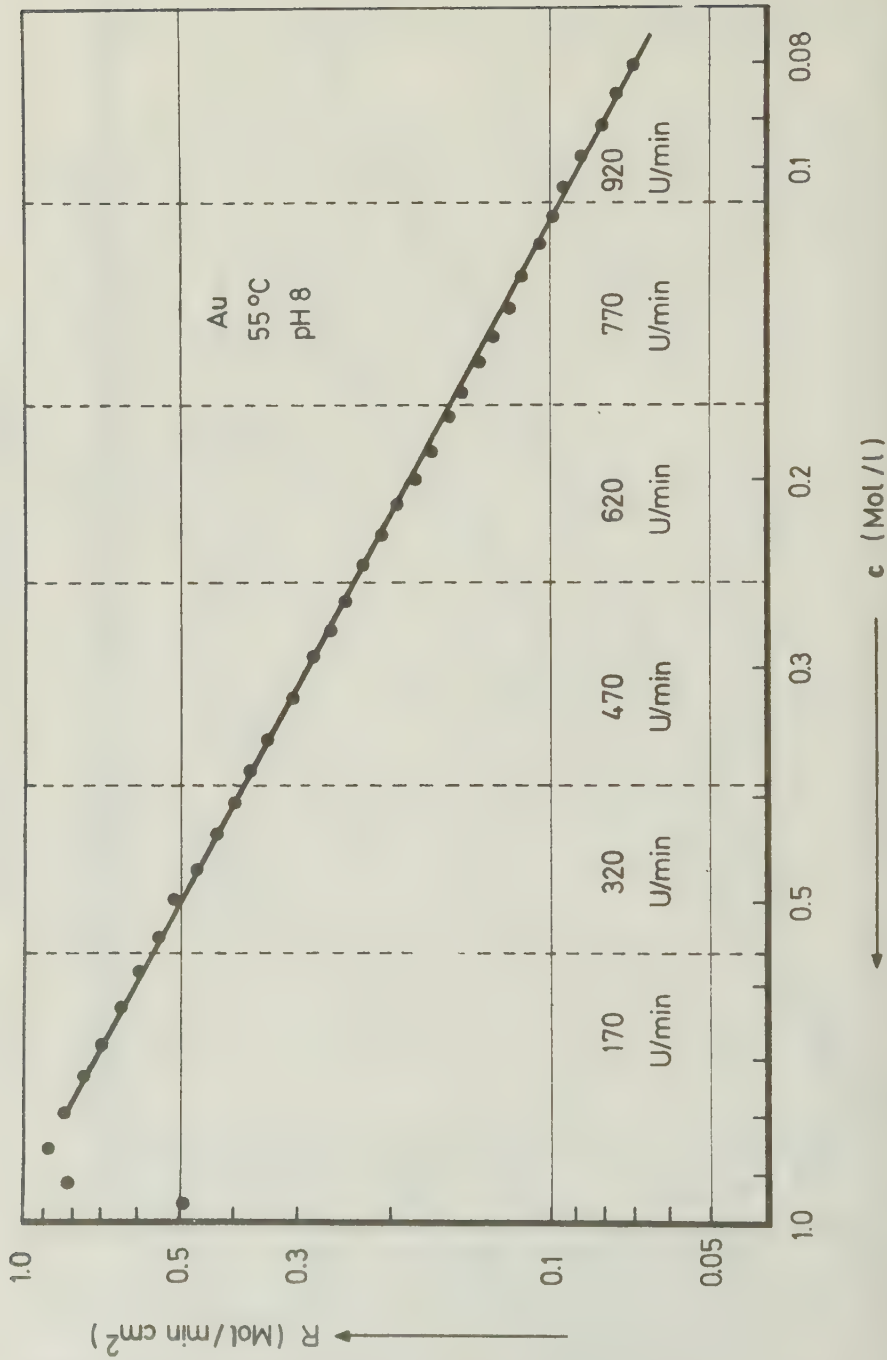

Abb. 15b Reaktionsverlauf an Gold bei Änderung der Rührgeschwindigkeit bei 55 °C und pH 8

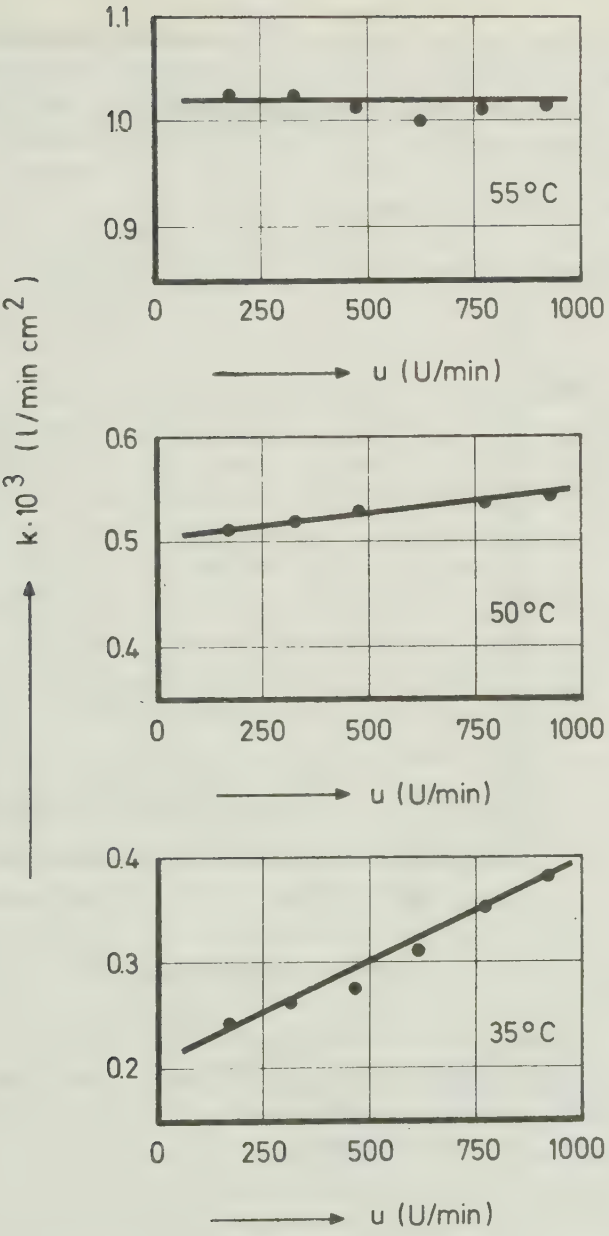

Abb. 16 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Rührgeschwindigkeit u für Gold bei 35, 5o und 55 °C

An Legierungen ist in 1 molaren Lösungen eine Rührabhängigkeit vorhanden, jedoch nur an solchen, die weniger als 5o At.% Silber enthalten. In Lösungen mit c > 2,5 m H_2O_2 besteht im untersuchten Bereich keine Rührabhängigkeit (Abb. 17).

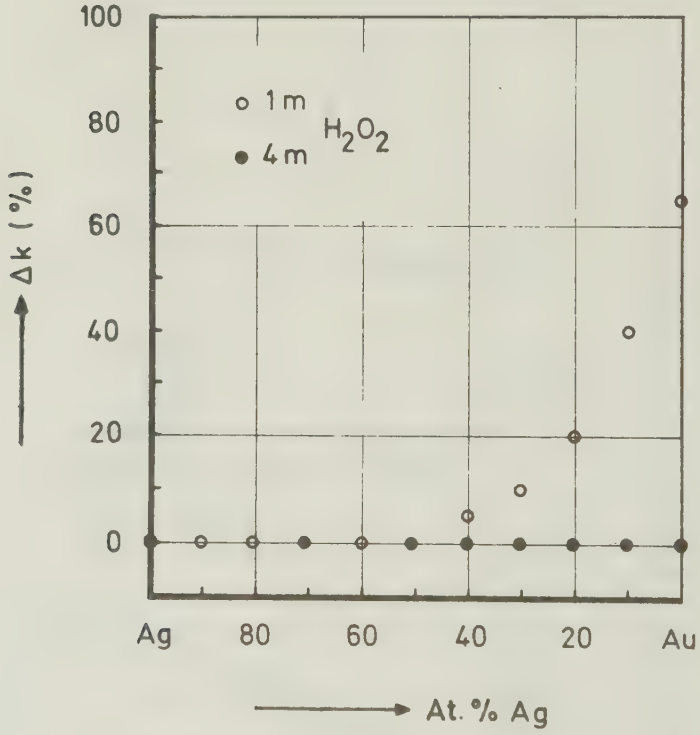

Abb. 17 Änderung der Geschwindigkeitskonstanten k bei Änderung der Rührgeschwindigkeit (Δk = Anstieg von k in % bei Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 17o auf 92o U/min)

7. Formierungsbereich

a. Polieren als Vorbehandlung

Bei heterogenen katalytischen Reaktionen kann der Katalysator sowohl von der Reaktionslösung als auch von den Reaktionsprodukten chemisch und physikalisch verändert werden. Beim H_2O_2-Zerfall an der Legierungsreihe Ag-Au wird die Reaktion am Anfang vermutlich von einer solchen Veränderung begleitet.

Wie aus Abb.3 ersichtlich ist, beginnt die Zerfallsreaktion langsam, wird schneller, erreicht ein Maximum und wird dann wieder langsamer (Bereich A). Eine konstante Reaktionsordnung, die die Berechnung einer Geschwindigkeitskonstanten k ermöglicht, stellt sich erst im Bereich B (die Meßpunkte liegen auf einer Geraden) ein.

Die Reaktion hat also für gewöhnlich eine Formierungszeit. Das ist die Zeit, die von Versuchsbeginn an verstreicht, bis die einzelnen Meßpunkte in einem log R - log c - Diagramm auf einer Geraden zu liegen beginnen.

Die Formierungszeit in 1 m H_2O_2-Lösungen bei pH 8 und 35 °C beträgt für Silber etwa 3 Minuten, steigt mit wachsendem Goldgehalt zuerst leicht und dann stark an und beträgt für Gold etwa 8o Minuten (Abb. 18).

Wurden die Katalysatoren nach Ende der Formierung aus der Lösung entfernt, einige Minuten an die Luft und dann wieder in die Lösung gebracht, so verkürzte sich die Formierungszeit beträchtlich. Sie betrug dann für Gold nur mehr etwa 1o Minuten.

In weiteren Versuchen haben wir die Katalysatoren nach beendeter Formierung zwar aus der Reaktionslösung, nicht aber aus dem abgeschlossenen Reaktionsgefäß entfernt. Die Kontakte blieben also in einer im wesentlichen aus Sauerstoff und Wasserdampf bestehenden Atmosphäre. Wurden die Katalysatoren dann anschließend wieder in die Reaktionslösung

getaucht, so konnte keine Formierung mehr festgestellt werden. (Eine noch vorhandene Formierung hätte nach weniger als 30 Sekunden abgeschlossen sein müssen.)

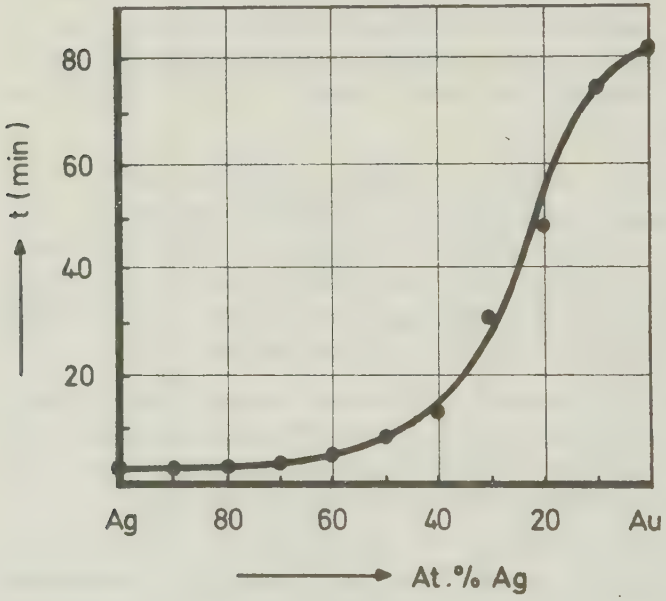

Abb. 18 Formierungszeit t in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung (pH 8, 35 °C)

Die gemessenen Formierungszeiten traten auf, nachdem die Katalysatoren poliert, kathodisch reduziert und mit tridest. Wasser gespült worden waren. Durch kathodische Vorbehandlung konnte die Formierungszeit verkürzt werden, die kinetischen Größen änderten sich dadurch nicht. Die Meßergebnisse an polierten Katalysatoren erwiesen sich unabhängig davon, welche Art von Schmirgelpapier verwendet wurde.

b. Ätzen als Vorbehandlung

Für den H_2O_2-Zerfall an Silber wurde festgestellt, daß die Aktivität geätzter Katalysatoren etwa 1/3 der Aktivität polierter Katalysatoren beträgt (Lit. 9).

Auf Gold bildete sich beim Ätzen mit Königswasser ein katalytisch völlig inaktiver, weißer Belag. Dieser färbte sich schwarz, sowohl bei kathodischer Reduktion als auch bei Elektronenbeschuß im Diffraktographen. Der so erzeugte schwarze Belag wurde mittels Elektronenbeugung als reines Gold identifiziert. Derart präparierte Katalysatoren sind sehr aktiv. Der schwarze Belag löst sich jedoch in H_2O_2 ab. In weiteren Versuchen haben wir dann den schwarzen Belag

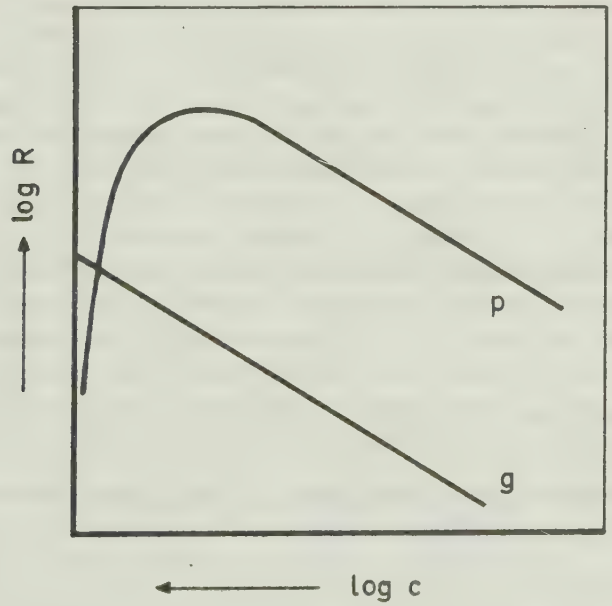

Abb. 19 Reaktionsverlauf für einen geätzten (g) und einen polierten (p) Goldkontakt

durch Behandlung mit 3o %-igen H_2O_2-Lösungen vollständig abgelöst und mit den so erhaltenen blanken, geätzten Katalysatoren Messungen in 1 m H_2O_2-Lösungen vorgenommen. Bei den so vorbehandelten Katalysatoren war keine Formierung zu verzeichnen (Abb. 19).

Außerdem ergab sich, ebenso wie bei Silber, eine verminderte Aktivität, die etwa 1/3 der Aktivität polierter Katalysatoren beträgt.

8. Katalysatorvergiftung

Für Silber und silberhaltige Legierungen weicht die Reaktionsordnung bei niedrigen Konzentrationen, wie aus Abb.3 zu ersehen, von dem sich im Bereich B eingestellten Wert zu kleineren Werten hin ab (Bereich C). Diese Änderung der Reaktionsordnung (und damit auch der Geschwindigkeitskonstanten κ) wird von einer " Vergiftung " der Katalysatoren verursacht. Wie GOSSNER et al. (Lit. 11) an Ag bereits festgestellt haben, findet eine Katalysatorvergiftung nur bei niedrigen H_2O_2-Konzentrationen statt. Nach unseren Messungen liegt die oberste Grenze für die Konzentration, bei der Vergiftung eintritt, für Silber (bei 35 °C) bei etwa o,35 m H_2O_2 und fällt linear auf etwa o,o8 m H_2O_2 für die Legierung Ag1o/9oAu.

Am Gold wurde keine Vergiftung festgestellt (Abb. 2o).

Die Konzentration, bei der Vergiftung eintritt, steigt mit sinkender Temperatur und liegt für Silber bei 10 °C etwa bei o,6 m H_2O_2 (Abb. 21).

Bringt man einen vergifteten Katalysator wieder in eine H_2O_2-Lösung hoher Konzentration, so wird er dadurch nicht entgiftet.

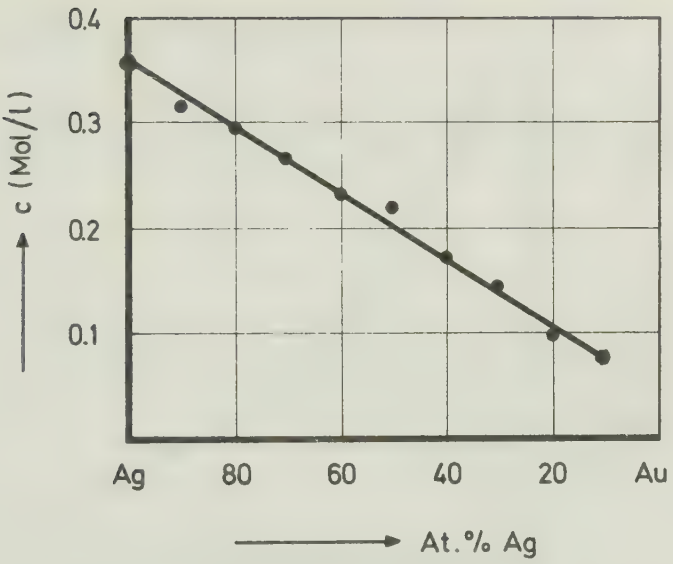

Abb. 2o Oberste Grenze der H_2O_2-Konzentration c bei der bei 35 °C und pH 8 Vergiftung eintritt

Eine vollständige Regenerierung vergifteter Katalysatoren konnte durch kathodische Reduktion erreicht werden (Lit. 13). (Kathodische Reduktion wurde in 1 m H_2SO_4 mit einer Spannung von 6 V durchgeführt. Die Reduktionszeit betrug 2 Minuten. Eine Variation der Reduktionszeit zwischen 5 und 16o Sekunden brachte keine Änderung der Ergebnisse.)

Im Vergiftungs-Bereich konnte keine reproduzierbare Reaktionsordnung ermittelt werden. Es wurde deshalb unterlassen, die kinetischen Größen zu ermitteln.

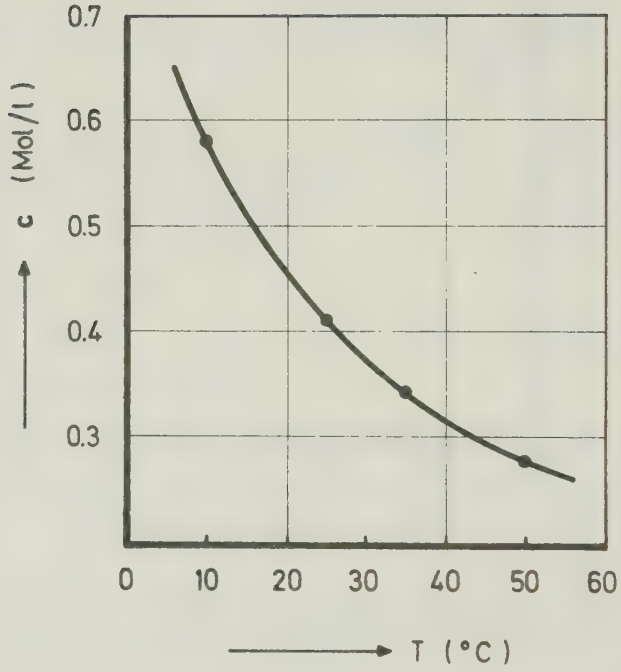

Abb. 21 Oberste Grenze der H_2O_2-Konzentration c bei der an Silber Vergiftung eintritt, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T (bei pH 8)

D. Diskussion

1. Vergleichende Übersicht

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen des H_2O_2-Zerfalls an der Legierungsreihe Silber-Gold sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Reaktionskenngrößen der Legierungsreihe bei pH 8

At.% Ag/ At.% Au	Reaktions-ordnung n	Geschw.konst. $k \cdot 10^3$(45 °C) (l^n/Mol^{n-1} min cm^2)	Aktivierungs-energie q (kcal/Mol)	Häufigkeits-faktor A (Einheiten wie k)
Ag	2,o	5,o	8,2	$2{,}5 \cdot 10^3$
9o/1o	1,9	4,1	8,6	$3{,}o \cdot 10^3$
8o/2o	1,8	3,2	9,o	$5{,}o \cdot 10^3$
7o/3o	1,7	2,6	9,2	$6{,}o \cdot 10^3$
6o/4o	1,6	2,1	9,7	$8{,}4 \cdot 10^3$
5o/5o	1,5	1,7	9,9	$9{,}2 \cdot 10^3$
4o/6o	1,4	1,3	1o,5	$3{,}o \cdot 10^4$
3o/7o	1,3	1,1	11,1	$6{,}4 \cdot 10^4$
2o/8o	1,2	o,9	12,o	$9{,}o \cdot 10^5$
1o/9o	1,1	o,7	12,9	$7{,}1 \cdot 10^6$
Au	1,o	o,55	14,1	$8{,}5 \cdot 10^7$

Tabelle 2 Vergleichende Übersicht der wichtigsten Ergebnisse

	pH	c (Mol/l)	Ag	Au	Legierungen	Bemerkung
Elektronenbeugung	5,5 5,5 8 - 9	1,2 - 5 < 1,2 < 5	AgO_x kein Oxid kein Oxid	kein Oxid	kein Oxid	Legierungen nur bei pH 8 untersucht
Formierungszeit	8	1	3 min (bei 35 °C)	80 min (bei 35 °C)	von Ag zu Au erst erst leichter dann starker Anstieg	
Rührabhängigkeit	5,5 - 9 5,5 8 9	> 2,5 < 1 < 1 < 1	unabh.	unabh. abh.f.T < 60 °C abh.f.T < 55 °C abh.f.T < 45 °C	unabh. abhängig nur, wenn weniger als 50 % Ag	Legierungen nur bei pH 8 untersucht
Reaktionsordnung n bezüglich c	5,5 - 9 5,5 - 9	> 0,3 < 0,3	2,0 ≈ 1	1,0 1,0	linear von 2 nach 1	
pH-Abhängigkeit (Reaktionsordnung h bezügl. (H^+))	2 - 4 4 - 8 8	< 5	$(H^+)^0$ $(H^+)^0$ $(H^+)^{-1}$	$[(H^+)^0$?] $(H^+)^{-0,3}$ $(H^+)^{-0,3}$	nicht untersucht siehe C.5.	Unabhängigkeit für Au fraglich
Geschw.konst. k bei 45 °C (l^n/Mol^{n-1} min cm^2)	5,5 8 9	> 0,3	$5,0 \cdot 10^{-3}$ $5,0 \cdot 10^{-3}$ $8,5 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$ $5,5 \cdot 10^{-4}$ $1,1 \cdot 10^{-3}$	von Ag zu Au erst starker dann leichter Abfall	k bezüglich c ohne Separation der (H^+)-Abh. vgl. Diskussion
Exp. Aktivierungsenergie q (kcal/Mol)	5,5 - 9 5,5 9	3 - 5 < 1 < 1	8,2 17,4	14,1 rührabhängig	von Ag zu Au erst leichterer, dann stärkerer Anstieg (pH 8)	8,2 für R_u 17,4 bzw. 14,1 für R_a siehe Diskussion
Exp. Häufigkeitsfaktor A (Einheiten wie k)	5,5 8 9 5,5 9	3 - 5 3 - 5 3 - 5 ~ 1 < 1	$2,5 \cdot 10^3$ $1,0 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^7$ $8,5 \cdot 10^7$ $1,0 \cdot 10^8$ rührabhängig	von Ag zu Au erst leichterer dann stärkerer Anstieg (pH 8)	$2,5 \cdot 10^3$ für R_u übrige Werte für R_a siehe Diskussion
Vergiftung	5,5 - 9 5,5 - 9	< 0,3 > 0,3	Vergiftung keine Vergiftung	keine Vergiftung	Vergiftung keine Vergiftung	
Vorbehandlung: Ätzen (ä) Polieren (p)	5 u. 8	1	$k_ä = k_p/3$	$k_ä = k_p/3$ kein Anlauf	nicht geätzt	

2. Reaktionsverlauf

a. Formierung

Der Ablauf der Reaktion ist in Abb.3 dargestellt. Für gewöhnlich steigt zunächst die Zerfallsgeschwindigkeit bis zu einem Maximalwert an und wird dann langsamer. Diese Geschwindigkeitsabnahme erfolgt nach einer konstanten Reaktionsordnung.

Die Reaktion hat also im allgemeinen einen Formierungsbereich (Bereich A). Für einen solchen kommen folgende Ursachen in Frage:

(i) Kontaktvergiftung bis zu einer stationären Aktivität (durch Verunreinigungen oder Reaktionsprodukte).

(ii) Kontaktentgiftung (Entfernung von Verunreinigungen durch die ablaufende Reaktion).

(iii) Kontaktaktivierung durch die Reaktion; hier möglicherweise durch Sauerstoffsorption, wie sie von BLIZNAKOV et al. (Lit. 5) beim Silber angenommen wird.

Eine Vergiftung liegt in unserem Falle nicht vor, weil die Aktivität zunimmt.

Wir nehmen an, daß zunächst eine Kontaktentgiftung erfolgt und die Reaktion erst dann am reinen Kontakt stattfindet, wenn sich eine konstante Reaktionsordnung eingestellt hat (Bereich B in Abb.3). Wurden die Katalysatoren nach Ende der Formierung aus der Lösung entfernt und dann ohne weitere Vorbehandlung wieder in die Lösung gebracht, so verkürzte sich die Formierungszeit beträchtlich gegenüber der in Versuchen, bei denen wir frisch polierte Katalysatoren verwendet hatten. Wir folgern daraus, daß die Formierung im wesentlichen durch die Entfernung von Verunreinigungen verursacht wird, welche beim Polieren auf den Kontakt aufgebracht wurden. Diese Verunreinigungen werden

zu Beginn der Reaktion (während der Formierung) vom Katalysator abgelöst. Diese für den Formierungsbereich gefundenen Meßergebnisse sprechen also vorwiegend für den Fall der Katalysatorentgiftung.

BLIZNAKOV et al. (Lit. 5) führen eine Formierung auf eine Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff zurück. Sie haben die katalytische Aktivität des Silbers beim H_2O_2-Zerfall in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer der Katalysatoren in Vakuum gemessen. Sie finden ein Aktivitätsmaximum nach einer Erhitzungsdauer von etwa 1o Stunden und schließen daraus, daß das Vorhandensein chemisorbierten Sauerstoffs Voraussetzung für die katalytische Wirksamkeit des Silbers ist, da durch langes Erhitzen inaktiviertes Silber im Verlauf der H_2O_2-Zersetzung wieder aktiviert wird.

Um zu überprüfen, ob eine Aktivierung durch Sauerstoffsorption an der Ursache für die Formierung zusätzlich beteiligt ist, haben wir folgenden Versuch durchgeführt:

Nach Ende der Formierung wurde der Katalysator aus der Lösung genommen, kathodisch reduziert, um sorbierten Sauerstoff zu entfernen, und dann wieder in die Lösung gebracht. Die daran anschließend gemessene Reaktionskinetik wurde ebenfalls von einer Formierung eingeleitet.
Wurden die Katalysatoren aus der Reaktionslösung, jedoch nicht aus dem abgeschlossenen Reaktionsgefäß entfernt und ohne weitere Behandlung dann wieder in die Lösung gebracht, so trat keine Formierung auf.

Wir schließen daraus, daß die Formierung zum einen Teil von einer Katalysatorentgiftung und zum anderen Teil von einer Aktivierung durch Sauerstoffsorption verursacht wird.

Nach beendeter Formierung kurz in Luft gebrachte Katalysatoren wiesen, wenn sie ohne weitere Behandlung wieder in Lösung gebracht wurden, ebenfalls eine erneute Formierung auf. Da chemisorbierter Sauerstoff an der Luft bei Zimmertemperatur nicht entfernt wird, müßte die hier gemessene

Formierung durch die Entfernung zusätzlich adsorbierter Moleküle (Stickstoff, organische Stoffe) bedingt sein.

Die Formierungszeit beträgt, wie aus Abb.18 zu ersehen, für frisch polierte und kathodisch reduzierte Silber-Katalysatoren etwa 3 Minuten, steigt mit wachsendem Goldgehalt erst leicht und dann stark an und beträgt für Gold etwa 8o Minuten.

Für die unterschiedliche Formierungszeit ist für den Fall der Kontaktentgiftung wohl die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich:
Nimmt man an, daß die Verunreinigungen durch die Reaktionsprodukte von der Kontaktoberfläche entfernt werden, so werden beim Silber-Katalysator wegen der wesentlich höheren Reaktionsrate die Verunreinigungen in wesentlich kürzerer Zeit als beim Gold entfernt sein.

b. Vergiftung

Von dem Formierungsbereich zunehmender Aktivität ist ein Vergiftungsbereich bei niedrigen Substratkonzentrationen zu unterscheiden (Bereich C in Abb.3). Die Reaktionsordnung weicht dort zu kleineren Werten hin ab (bei Silber von 2,o auf einen bei 1 gelegenen Wert). Dieser Wechsel der Reaktionsordnung wird von einer hier einsetzenden Kontaktvergiftung begleitet und vielleicht direkt verursacht. Die Kontaktvergiftung wiederum wird von Reaktionsprodukten verursacht. Eine Vergiftung durch Verunreinigungen der Reaktionslösung erscheint ausgeschlossen, da dann bei Erneuerung der Reaktionslösung eine Verstärkung der Vergiftung stattfinden müßte, was nicht der Fall ist (Lit. 13).

Aus anderen Untersuchungen (Lit. 22 - 25) ist bekannt, daß Sauerstoff am Silber molekular oder atomar chemisorbiert wird. An Gold findet keine Chemisorption von Sauerstoff statt (Lit. 26). Silber wird nun beim H_2O_2-Zerfall

stark vergiftet; dagegen finden wir interessanterweise keine Vergiftung der Gold-Katalysatoren. Daraus und aus der Tatsache, daß sorbierter Sauerstoff durch kathodische Reduktion entfernt wird und daß vergiftete Katalysatoren durch kathodische Reduktion vollständig regeneriert werden, schließen wir, daß die Vergiftung durch chemisorbierten oder in das Silber hineindiffundierten Sauerstoff verursacht wird.

Vermutlich wird die Vergiftung des Silbers durch die Eindiffusion von atomarem Sauerstoff in die Kontakte hervorgerufen. Dies verursacht eine Änderung der elektronischen Struktur des Metalls, wodurch die Änderung der katalytischen Aktivität erklärt werden kann (Lit. 13, 2o).
Nimmt man nun an, daß bei heftigem Zerfall entstehender atomarer Sauerstoff abreagiert, bevor er in den Katalysator eindiffundieren kann, so wäre erklärt, warum diese Vergiftung erst bei niedrigen Konzentrationen, also bei langsamerer Reaktion stattfindet.

Durch Zulegierung von Gold wird die Diffusion des Sauerstoffs in das Gitter erschwert (Lit. 27), d.h., um eine Eindiffusion zu ermöglichen müßte die Reaktionszeit größer werden, was bei niedrigeren Konzentrationen der Fall ist. Dadurch ließe sich die Abnahme der Konzentration bei der die Vergiftung beginnt mit wachsendem Goldgehalt und das Fehlen der Vergiftung bei reinem Gold erklären.

Aus diesem Grunde müßte dann auch mit sinkender Temperatur die Vergiftung bei höheren Konzentrationen beginnen, was tatsächlich der Fall ist (Abb. 21).

3. Rührabhängigkeit

Bei Gold und bei Legierungen, die weniger als 5o % Silber enthalten, wurde im Konzentrationsbereich unter 2,5 m H_2O_2 eine Rührabhängigkeit unterhalb gewisser, vom pH der Lösung abhängigen Temperaturen, festgestellt. Bei Silber und bei silberreichen Legierungen wird der Reaktionsverlauf von einer Änderung der Rührgeschwindigkeit im gesamten untersuchten Temperaturbereich (10 bis 60 °C), Konzentrationsbereich (5 bis o,o5 m) und pH-Bereich (pH 5,5 bis 9) nicht beeinflußt.

Der H_2O_2-Zerfall an Silber ist nicht diffusionsbestimmt. Da der Zerfall an Gold wesentlich langsamer abläuft als an Silber, der Verbrauch von H_2O_2 an Silber also wesentlich größer ist, kann der Zerfall an Gold erst recht nicht diffusionsbestimmt sein. Aus der gleichen Rührabhängigkeit an Gold bei pH 5,5 und bei pH 8 kann weiterhin geschlossen werden, daß die Rührabhängigkeit auch keine Folge einer Diffusionshemmung bezüglich OOH^- ist, weil sich die Konzentration von OOH^- mit dem pH ändert. Berechnungen ergaben außerdem ein Überwiegen der Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber der Rührgeschwindigkeit um mehrere Zehnerpotenzen. Diffusionshemmung als Ursache der Rührabhängigkeit dürfte aus diesen Gründen mit Sicherheit ausgeschlossen sein.

Nun findet am Silber die Reaktion zwischen 10 und 60 °C unter heftiger Blasenentwicklung statt, am Gold ist die Blasenentwicklung wesentlich schwächer und wird erst bei höheren Temperaturen heftiger. Die gefundenen Ergebnisse könnten deshalb vielleicht folgendermaßen erklärt werden:

Bei heftiger Blasenentwicklung entfernen sich die Blasen sehr schnell vom Katalysator, bei verminderter Blasenentwicklung haften dagegen die Sauerstoffblasen längere Zeit am Katalysator und blockieren damit einen Teil der Katalysatoroberfläche, wobei dann das Ausmaß dieser Art von Hemmung auch von der Intensität der Rührung abhängt. Die Rührabhängigkeit wäre dann also die Folge einer mehr oder

weniger starken Flächenblockade durch am Katalysator haftende Sauerstoffblasen. Diese Blockade, die keine adsorptive Produkthemmung im üblichen Sinn, sondern eine rein mechanische ist, müßte dann also bei einem Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k abnehmen. Ein Anstieg von k kann durch Erhöhung der Reaktionstemperatur T und des pH-Wertes erreicht werden. Da auch eine Temperaturabhängigkeit der Rührabhängigkeit vorhanden ist, müßte die Arrheniuskurve mit steigender Rührgeschwindigkeit und steigendem pH flacher werden (Abb. 22). Solches wurde tatsächlich gefunden:
Bei Blockade ändert sich für verschiedene Rührgeschwindig-

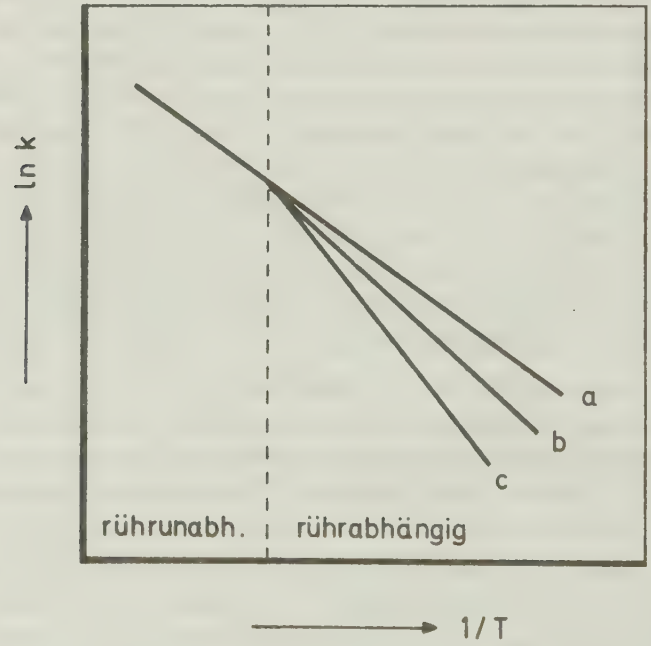

Abb. 22 Änderung der Arrheniusgeraden mit dem pH und der Rührgeschwindigkeit u im rührabhängigen und rührunabhängigen Bereich ($u_a > u_b > u_c$; $pH_a > pH_b > pH_c$)

keiten und verschiedene pH-Werte sowohl die experimentelle, aus den Arrheniusdiagrammen entnommene, scheinbare Aktivierungsenergie q als auch der experimentelle Häufigkeitsfaktor A. q und A steigen dabei mit sinkendem pH und sinkender Rührgeschwindigkeit.

Das Verschwinden der Blockade folgt aus unseren Meßergebnissen für $k \approx 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ (1/min cm^2). Für pH 5,5 wird dieser Wert im untersuchten Temperaturbereich nicht erreicht. Nach dieser Theorie sollte die Reaktion an Silber bei genügend niedriger Temperatur ebenfalls eine Rührabhängigkeit zeigen. Da es jedoch mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war, eine genügend tiefe Temperatur genügend lange konstant zu halten, war eine Rührabhängigkeit am Silber nicht nachweisbar.

4. Reaktionskinetik bezüglich H_2O_2

Im Gegensatz zu dem Zerfall an Silber, wo bei Konzentrationen über 0,3 m eine 2. Ordnung vorliegt (Lit. 11), ergibt sich für die Reaktion an Gold im gesamten untersuchten Konzentrations-, pH- und Temperaturbereich eindeutig und sehr genau eine 1. Ordnung. Die Reaktionsordnung läßt sich mit unserer Meßmethode auf ± 0,05 genau feststellen. Eine 1. Ordnung für Gold wird auch von Mc KEE (Lit. 28) und von BIANCHI et al. (Lit. 14) angegeben.

Die an den Legierungen mit den gebrochenen, scheinbaren Reaktionsordnungen beobachtete schlechtere Reproduzierbarkeit der Kinetikmessungen könnte durch, bei der Vorbehandlung verursachte, Unregelmäßigkeiten der Oberflächenbeschaffenheit (Veränderungen der Zusammensetzung in der Oberfläche) hervorgerufen sein.

Für den kinetischen Übergang von Silber zu Gold kann entweder die Überlagerung von zwei Mechanismen oder ein Me-

chanismusübergang (schrittweise Ersetzung des einen Mechanismus durch den anderen) verantwortlich sein. Für den Fall der Überlagerung wäre vor allem an folgende Fälle zu denken:

1) Additive Überlagerung

$$v = v_1 + v_2 = k_1 c + k_2 c^2 \qquad (24)$$

Die linear mit der Legierungszusammensetzung verlaufende Reaktionsordnung von $n = 2$ für Silber nach $n = 1$ für Gold läßt an eine additive Überlagerung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Silber und Gold denken.

Um dies zu überprüfen, wurden die Reaktionsordnungen für ungestörte Überlagerung der beiden Reaktionen im Verhältnis der Legierungszusammensetzung aus den am reinen Silber und am reinen Gold gemessenen Reaktionsraten berechnet. D.h., es wurde die Reaktionsordnung berechnet, die man messen würde, wenn sich ein Silber-Katalysator und ein Gold-Katalysator, deren Oberflächen sich wie das Atomverhältnis der entsprechenden Legierungen verhalten, im selben Reaktionsgefäß befinden würde. Die so berechneten Reaktionsordnungen entsprechen nicht den gemessenen Werten (Abb. 23). Der Fall der ungestörten additiven Überlagerung zweier Mechanismen kann damit ausgeschlossen werden.

2) Übergangsfälle eines Rideal-Eley-Mechanismus

$$v = \frac{K c^2}{1 + K'c} \qquad (25)$$

Gebrochene Reaktionsordnungen zwischen 2 und 1 können als Übergangsfälle eines Rideal-Eley-Mechanismus[+] erhalten

---

[+] Übergangsfälle eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus kommen für diese Kinetik nicht in Frage.

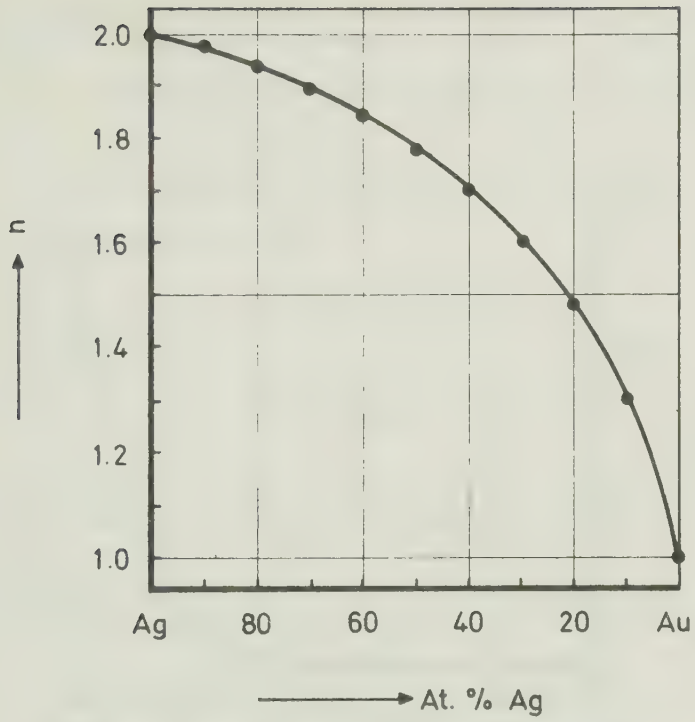

Abb. 23 Bei ungestörter Überlagerung der Reaktionen an Silber und Gold berechnete Reaktionsordnungen n für die Legierungen

werden. Für die Fälle $K'c \gg 1$ und $K'c \ll 1$ erhält man die Grenzfälle einer 1. und einer 2. Reaktionsordnung. Bei Gültigkeit dieses Mechanismus müßte also gelten:

$K'c \ll 1$ für Silber und

$K'c \gg 1$ für Gold.

Um dies zu überprüfen, wurden die Werte K'c aus den Meßdaten berechnet. Dabei ergab sich für Silber und die Legierungen mit einem Silbergehalt von mehr als 3o % der Wert $K'c \approx 2$ (Abb. 24). Obige Bedingung ist damit nicht

erfüllt und der Rideal-Eley-Mechanismus also ebenfalls ausschließbar.

Für Gold (K'c ≈ 280) ist obige Bedingung erfüllt.

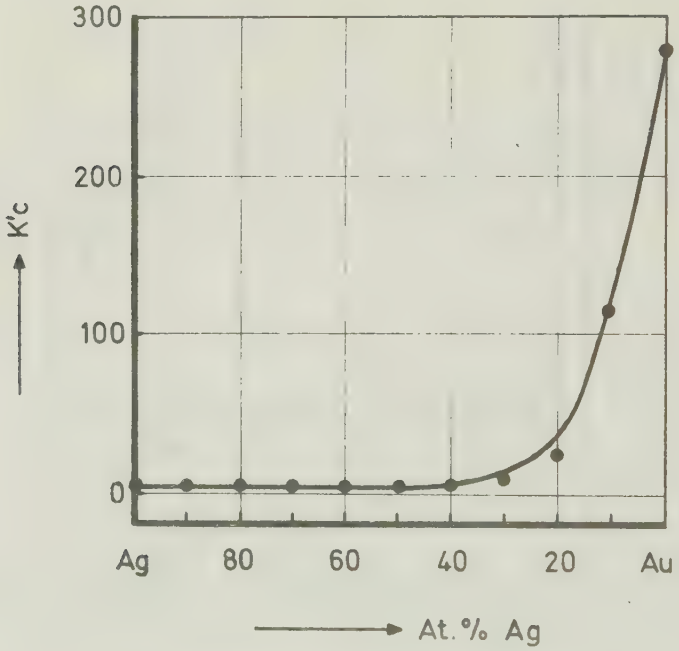

Abb. 24 Für den Rideal-Eley-Mechanismus berechnete K'c - Werte für die Legierungsreihe Ag-Au

3) Übergang durch unterschiedliche Adsorption

Angenommen, an Silber, Gold und allen Legierungen (i) läuft die Reaktion nach demselben Mechanismus ab. Die einzelnen Legierungen unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Adsorptionskoeffizienten b. Die wahren Geschwindigkeitskonstanten k wären dann gleich. Die experimentellen

Werte k_e werden nur durch die Adsorptionskoeffizienten b geändert. Dann würde gelten:

(26) $$k_e = k \cdot b_i$$

(b_i = Adsorptionskoeffizient der i-ten Legierung)

Aus der Arrheniusbeziehung

(21) $$k_e = A_e \exp(-q / R T)$$

folgt dann

(27) $$k \cdot b = A \cdot b_o \exp(-(q - \Delta H) / R T)$$

Damit diese Gleichung erfüllt ist, müßte b eine exponentielle Abhängigkeit haben, d.h., die Auftragung ln b gegen 1/T müßte eine Gerade ergeben.

Für unsere Meßergebnisse an der Legierungsreihe Ag-Au ist diese Bedingung nicht erfüllt (Abb. 25).

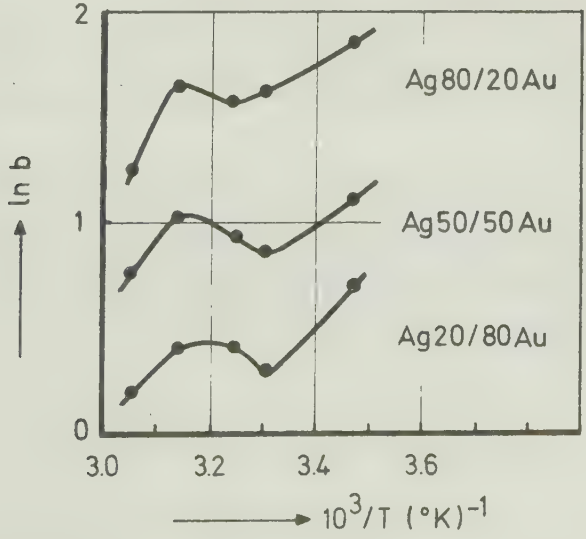

Abb. 25 Überprüfung der exponentiellen Abhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten b (T = Reaktionstemperatur)

Die experimentell gefundenen Reaktionsordnungen der Legierungen können also durch keinen der angeführten Fälle der Überlagerung von zwei Mechanismen erklärt werden. Es muß daher angenommen werden, daß die gebrochenen Reaktionsordnungen der Legierungen durch einen Mechanismusübergang entstehen.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten v liegen für Gold bei pH 8 und pH 9 um etwa einen Faktor 5, bei pH 5,5 um etwa einen Faktor 2o niedriger als für Silber; die zweierlei Verhältnisse ergeben sich wegen der unterschiedlichen pH-Abhängigkeit bei den beiden Metallen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an oxidfreien Katalysatoren vorgenommen. Der starke Abfall der Aktivität bei Zulegierung von Gold zum Silber ist also keinem Oxid, sondern allein dem Gold zuzuschreiben. Diese aktivitätsmindernde Wirkung des Goldes ist vermutlich der fehlenden Sauerstoff-Affinität des Goldes zuzuschreiben.

In diesem Zusammenhang sei daraufhingewiesen, daß die Sauerstofflöslichkeit in Silber-Gold-Legierungen - ebenso wie die katalytische Aktivität beim H_2O_2-Zerfall - mit wachsendem Goldgehalt zuerst stark und dann schwächer abnimmt (Lit. 27).

Bezüglich der nicht unwesentlichen Rolle, die dem Sauerstoff beim H_2O_2-Zerfall wahrscheinlich zukommt, sei nochmals auf die Untersuchungen von BLIZNAKOV und PESCHEV (Lit. 5) hingewiesen, wonach die Anwesenheit von chemisorbiertem Sauerstoff Voraussetzung für die katalytische Wirksamkeit des Silbers ist.

5. pH - Abhängigkeit

An den Legierungen wurde die pH-Abhängigkeit aus den schon genannten Gründen (s. Seite 25) nicht untersucht.

Die pH-Abhängigkeit des H_2O_2-Zerfalls an Gold unterscheidet sich wesentlich von der an Silber. Der Zerfall an Silber (Lit. 12) ist in einem weiten Bereich (pH 2,5 bis 8) unabhängig vom pH-Wert der Lösung. Erst in stärker basischem Milieu tritt eine Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit ein (Abb. 7b). Die Zerfallsreaktion (Reaktionsgeschw. v_{ges}) setzt sich demnach aus den Anteilen eines pH-unabhängigen (v_u) und eines pH-abhängigen (v_a) Reaktionsverlaufs zusammen ($R = R_u + R_a$) :

$$v_{ges} = v_u + v_a \qquad (28)$$

Beide Teilreaktionen verlaufen nach einer 2. Ordnung bezüglich H_2O_2 (im Bereich $c > 0{,}3$ m). Für die pH-abhängige Teilreaktion gilt ferner:

$$v_a \sim (H^+)^{-1}$$

Beim Gold liegen die Verhältnisse in dreierlei Hinsicht anders:

(i) Die pH-unabhängige Reaktion (R_u mit v_u) ist wesentlich schwächer als beim Silber, vielleicht sogar überhaupt vernachlässigbar gegenüber R_a (v_a).+ Das Gebiet mit überwiegender R_u ist dadurch jedenfalls viel weiter als beim Silber zum Sauren hingerückt.

(ii) In jedem Falle verläuft die Reaktion nach 1. Ordnung bezüglich c.

+ Im Bereich pH < 4 sind die Meßergebnisse mit so großen Meßfehlern belastet, daß keine eindeutigen Aussagen gemacht werden können.

(iii) Für die pH-Abhängigkeit ergibt sich kein einfaches Gesetz, sondern

$$v_a \sim (H^+)^{-0,3}$$

Es ist zu bemerken, daß diese Ordnung sich mit guter Genauigkeit für einen (H^+)-Bereich über 5 Zehnerpotenzen ergibt (Abb. 8).

6. Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit des H_2O_2-Zerfalls folgt sowohl für Silber und Gold als auch für deren Legierungen in allen Fällen Arrheniusbeziehungen.

Für den Zerfall an Silber ergeben sich zwei experimentelle Aktivierungsenergien: $q_u = 8,2$ für pH 5,5 und $q_a = 17,4$ kcal/Mol für pH 9. Der erste Wert wird der pH-unabhängigen, der zweite der pH-abhängigen Teilreaktion zugeschrieben (Lit. 12). Für die Reaktion an Gold finden wir im untersuchten Bereich von pH 5,5 bis pH 9 durchgehend denselben Wert $q = 14,1$ kcal/Mol. Dieser Wert ist der pH-abhängigen Reaktion zuzuschreiben. Seine Konstanz entspricht dem Befund, daß für Gold eine pH-unabhängige Teilreaktion erst bei pH < 4 oder überhaupt nicht zum Tragen kommt.

Die Werte für Gold und die Legierungen mit einem Gehalt von weniger als 5o At.% Silber beziehen sich auf Messungen im H_2O_2-Konzentrationsbereich zwischen 3 m und 5 m. Die für $c < 2,5$ m erhaltenen q- und A-Werte sind durch die Rührabhängigkeit verfälscht (und deshalb auch pH-abhängig). Gültige Werte (Messung bei erhöhter Reaktionstemperatur oder Rührgeschwindigkeit) konnten für diesen Bereich aus meßtechnischen Gründen nicht ermittelt werden.

7. Aufteilung der Gesamtreaktion

Für die Gesamtreaktion ergeben sich somit die folgenden Geschwindigkeitsgesetze [+] :

(29) $$v_{ges} = k_u c^2 + \frac{k_a c^2}{(H^+)}$$ für Ag

(30) $$v_{ges} = (k_u c)? + \frac{k_a c}{(H^+)^{0,3}}$$ für Au.

Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten sind also:

(31) $$k_e = k_u + \frac{k_a}{(H^+)}$$ für Ag

(32) $$k_e = (k_u)? + \frac{k_a}{(H^+)^{0,3}}$$ für Au.

Daraus erklärt sich die Abhängigkeit der A_e-Werte vom pH, die ebenfalls gut das $(H^+)^{-0,3}$-Gesetz liefert (Abb. 26).

Es gelten die Grenzfälle

$$v_u \ll v_a \qquad v_{ges} = v_a$$

für Silber ab pH 8, für Gold mindestens ab pH 4, und

$$v_u \gg v_a \qquad v_{ges} = v_u$$

für Silber bei pH < 8, für Gold allenfalls bei pH < 3 bis 4.

Bei der pH-unabhängigen Reaktion handelt es sich wohl ausschließlich um den Zerfall des undissoziierten H_2O_2 ; bei

---

[+] Die Indizes für die Kontaktart sind der Übersichtlichkeit halber hier weggelassen.

der pH-abhängigen Reaktion hingegen wird das Anion OOH^- maßgebend beteiligt sein, dessen Konzentration gemäß der Dissoziationsgleichung $(OOH^-) = c\, K_D / (H^+)$ mit dem pH zunimmt [+].

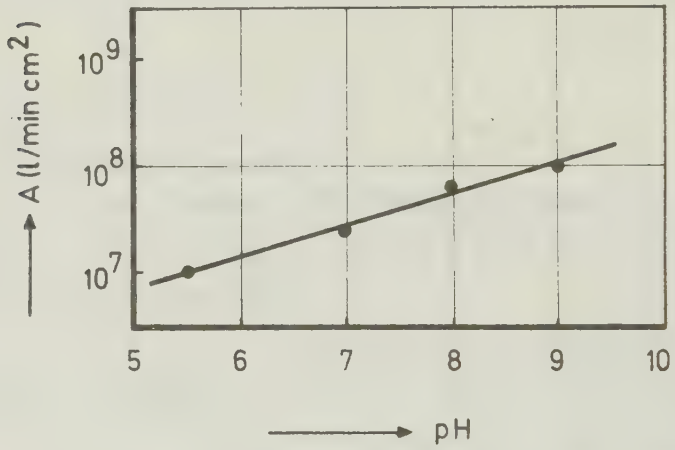

Abb. 26 Abhängigkeit des Häufigkeitsfaktors A vom pH für Gold (Die Steigung der Geraden liefert die Reaktionsordnung h bezüglich (H^+) mit dem Wert: $h = -0{,}3$)

Für die pH-unabhängige Reaktion werden in der Literatur mehrere Mechanismen angegeben (Lit. 2, 4, 7, 14 - 16, 29 - 33), von denen wir die wichtigsten nun kurz darstellen wollen.

[+] Die Konzentration des undissoziierten H_2O_2 kann (auch noch für pH 9) ohne Fehler der H_2O_2-Gesamtkonzentration c gleichgesetzt werden.

8. Reaktionsmechanismen in der Literatur

In der Literatur werden Mechanismen für die Reaktion an verschiedenen Metallen angegeben. Wir wollen hier jedoch nur die für die Reaktion an Silber und an Gold angegebenen Mechanismen kurz besprechen.

Der am häufigsten diskutierte Zerfallsmechanismus wurde von WEISS (Lit. 2) (Ag, Au, Pt, Pd, Zn) im Jahre 1935 aufgestellt. Danach beginnt der katalytische Wasserstoffperoxidzerfall an Metallen mit einer Durchtrittsreaktion (Elektronenübergang vom Metall zum adsorbierten H_2O_2). Der Wasserstoffperoxidzerfall wird daher oft als Beispiel einer Akzeptorreaktion angeführt:

$$H_2O_2 + e = OH^- + OH$$

In alkalischen Lösungen, welche eine größere Menge OOH^- - Ionen enthalten ($H_2O_2 = H^+ + OOH^-$) gewinnt der Prozeß

$$OOH^- = OOH + e$$

wo ein Elektron an das Metall abgegeben wird, an Bedeutung. Durch die Radikale OH und OOH wird dann der Kettenmechanismus

(K)
$$OH + H_2O_2 = H_2O + OOH$$
$$OOH + H_2O_2 = H_2O + O_2 + OH$$

eingeleitet.

Folgende Reaktionen werden als Kettenabbruchreaktionen in Betracht gezogen:

$$OH + e = OH^-$$

$$OOH + e = OOH^-$$

$$OH + OOH = O_2 + H_2O$$

Es sind deshalb nur kurze Ketten zu erwarten.

Aus theoretischen Überlegungen folgert WEISS eine maximale Zerfallsrate bei pH ≈ 12.

Einen sehr ähnlichen Mechanismus stellt GERISCHER (Lit. 29) (für die Reaktion an Pt) auf. Er vermutet, daß neben den von WEISS angenommenen Reaktionen noch folgende Parallel-Reaktionen ablaufen:

$$H_2O_2 = OOH + H^+ + e$$

$$H_2O_2 + H^+ + e = OH + H_2O$$

$$OH + H^+ + e = H_2O$$

BOCKRIS und OLDFIELD (Lit. 15) (Au, Pt) vertreten den Standpunkt, daß die Zersetzung durch die Zerfallsreaktionen

$$H_2O_2 = OH_{ads} + OH_{ads}$$

$$H_2O_2 = OOH_{ads} + H_{ads}$$

eingeleitet wird, an die sich die Reaktionen

$$OH + e = OH^-$$

$$OOH = O + H^+ + e$$

als elektrochemische Reaktionen anschließen sollen, während gleichzeitig die Zersetzung über die Reaktionskette (K) weiterläuft.

Dieser Mechanismus kann jedoch schon deshalb ausgeschlossen werden, weil beim H_2O_2-Zerfall keine Wasserstoffbildung stattfindet, welche hier zwangsläufig erfolgen würde.

DOLE et al. (Lit. 16) (Au, Pt) schließen aus ihren Untersuchungen, daß der Sauerstoff nicht durch die Reaktion $OOH + H_2O_2$ gebildet wird. Sie schlagen einen Reaktionsmechanismus ohne Kettenreaktion vor:

$$H_2O_2 + e = OH + OH^-$$

$$OH + H_2O_2 = H_2O + OOH$$

$$OOH = O_2 + H^+ + e$$

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Ein von HABER und GRINBERG (Lit. 31) vermuteter und von BIANCHI et al. (Lit. 14) (Au, Pt, Pd, Ir) wieder aufgegriffener Mechanismus läuft über ein intermediär gebildetes Oberflächenoxid ab. Sie vermuten, daß bei der chemischen Reaktion des H_2O_2 an der Metalloberfläche ein Oxidfilm gebildet wird:

$$M + H_2O_2 = MO + H_2O$$

Dieses Oxid wird anschließend wieder reduziert:

$$MO + H_2O_2 = M + O_2 + H_2O$$

Die Oxidbedeckung des Metalls M ist im Gleichgewichtszustand durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Prozesse gegeben. Die Reaktionsraten müssen nach diesem Mechanismus in sauren Lösungen niedriger sein als in alkalischen, da die Oxidphasen im Sauren weniger stabil sind. Gold müßte dann im Sauren allerdings gänzlich inaktiv sein.

Einen Zerfallsmechanismus, der über das Silberhydroxid AgOH abläuft, postulieren BAUMGARTNER et al. (Lit. 7) aus ihren Untersuchungen mit 9o % igem H_2O_2 an Silberoberflächen. Der Zerfall beginnt mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

$$Ag + H_2O_2 = AgOH_{surf} + OH$$

wobei an der Oberfläche des metallischen Silbers Silberhydroxid entsteht. Die OH-Radikale reagieren mit H_2O_2 weiter nach

$$OH + H_2O_2 = H_2O + OOH$$

Das entstandene Silberhydroxid reagiert nun entweder mit H_2O_2 nach:

$$AgOH_{surf} + H_2O_2 = Ag + OOH + H_2O$$

oder mit OOH nach:

$$AgOH_{surf} + OOH = Ag + H_2O + O_2$$

Eine Abschlußreaktion erfolgt in Gegenwart eines "third body" M nach:

$$2\ OOH + M = H_2O_2 + O_2 + M$$

MAGGS und SUTTON (Lit. 4) bestimmen die Löslichkeit von Silber in konzentrierten H_2O_2-Lösungen und stellen fest, daß heftiger Zerfall erst einsetzt, wenn das Löslichkeitsprodukt des Silberhydroperoxids AgOOH überschritten wird. Sie nehmen an, daß folgende Reaktionen in der Lösung ablaufen:

$$Ag + H_2O_2 = Ag^+ + OH^- + OH$$

$$OH^- + H_2O_2 = OOH^- + H_2O$$

Wenn Sättigung erreicht ist, wird metallisches Silber über unstabiles, festes AgOOH als Zwischenprodukt gebildet:

$$Ag^+ + OOH^- = (Ag^+OOH^-) = Ag + OOH$$

Der Zerfall des H_2O_2 erfolgt dann an der Oberfläche des gefällten Silbers über die Reaktionskette (K).

Silberauflösung und die Bildung von Silberhydroperoxid nimmt auch WIEGEL (Lit. 1) an. Er verwendet kolloides Silber. Auch hier setzt der Zerfall erst ein, wenn das Löslichkeitsprodukt des AgOOH erreicht wird. Auf dem Silber bildet sich dann eine Deckschicht aus Silberperoxid, welche wieder in metallisches Silber und gasförmigen Sauerstoff zerfällt:

$$2\ AgOOH = Ag_2O_2 + H_2O_2$$

$$Ag_2O_2 = 2\ Ag + O_2$$

Nach dem Zerfall eines Ag_2O_2-Moleküls wird das abgeschiedene Silber sofort wieder in festes Ag_2O_2 übergeführt, das nun in derselben Weise wieder zerfällt, bis das H_2O_2 vollständig zerfallen ist.

Eine zentrale Bedeutung kommt dem Sauerstoff bei einem von HART (Lit. 33) (Ag) aufgestellten Mechanismus zu. Nach HART kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dargestellt werden durch:

$$H_2O_2 + S'' = Produkte + S'$$

wobei S'' eine aktive Oberflächenspezies ist und S' in einem nicht geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wieder in S'' übergeführt werden kann. Wird S'' von O^- dargestellt, dann folgt der einfache Zyklus:

$$H_2O_2 + O^- = H_2O + O_2^-$$

$$O_2^- + H_2O_2 = O^- + H_2O + O_2$$

Es erfolgt dann eine Vergiftung durch:

$$2\ O^- + H_2O_2 = 2\ OH^- + O_2$$

wobei OH^- stabiler ist als O^- oder O_2^- .

Bei hohen Konzentrationen erfolgt wieder eine Regenerierung:

$$OH^- + H_2O_2 = OOH^- + H_2O$$

gefolgt von den langsameren Schritten

$$OOH^- + OH^- = 2\ O^- + H_2O$$

oder

$$2\ OOH^- = O_2^- + O^- + H_2O\ .$$

9. Die Reaktion an Silber

a. pH - unabhängige Reaktion

Kinetische Berechnungen der oben zitierten Reaktionsmechanismen ergaben, daß die von uns gefundene 2. Ordnung für den pH-unabhängigen H_2O_2-Zerfall an Silber nur als Grenzfälle der Mechanismen von WEISS, BOCKRIS und MAGGS auftritt. Da Silberauflösung nur in sauren Lösungen erfolgt, kann der von MAGGS vorgeschlagene Mechanismus im alkalischen Bereich ebenfalls ausgeschlossen werden.

Diese Mechanismen genügen übrigens auch den Untersuchungsbefunden von BUNTON et al. (Lit. 34) und ANBAR (Lit. 35),

wonach der beim H_2O_2-Zerfall an Silber entwickelte Sauerstoff nur aus ungespaltenen O_2-Gruppen entsteht. Sie genügen auch den Untersuchungsbefunden von SICILIO et al. (Lit. 36), BAINS et al. (Lit. 37) und BAXENDALE et al. (Lit. 38), wonach beim H_2O_2-Zerfall OH- und OOH-Radikale (mittels ESR) nachgewiesen wurden.

Aus Gründen, die auf den Seiten 78-79 dargelegt werden, müssen wir annehmen, daß die Reaktionsgleichung

(33) $$H_2O_2 + e + \text{⊠} \rightleftharpoons \text{⊠}OH + OH^-$$

als Eingangsschritt der pH-unabhängigen Reaktion beim Silber vorkommen wird.

Es könnte deshalb folgender pH-unabhängiger Reaktionsmechanismus ablaufen: (⊠ = Adsorptionsstelle)

(33) $$H_2O_2 + e + \text{⊠} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{⊠}OH + OH^-$$

(34)(2x) $$\text{⊠}OH + H_2O_2 \xrightarrow{k_2} \text{⊠}OOH + H_2O$$

(35) $$\text{⊠}OOH + H_2O_2 \xrightarrow{k_3} \text{⊠}OH + O_2 + H_2O$$

(36) $$\text{⊠}OOH \xrightarrow{k_4} O_2 + H^+ + e + \text{⊠}$$

Für den Fall, daß Schritt (35) geschwindigkeitsbestimmend ist und die Bedingungen

(37) $$k_4 \gg k_2$$

(38) $$k_4 \gg k_3$$

(39) $$k_1 + k_2 \gg k_{-1}$$

erfüllt sind, ergibt sich dann die Geschwindigkeitsgleichung

$$(4o) \qquad v_u = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4 (k_1 + k_2)} \; c^2$$

und somit

$$(41) \qquad k_u = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4 (k_1 + k_2)}$$

b. pH - abhängige Reaktion

Ein Reaktionsmechanismus für die pH-abhängige Reaktion, der die gefundene Reaktionskinetik liefert, wird in der uns bekannten Literatur nicht angegeben.

Die Geschwindigkeitsformel für die pH-abhängige Reaktion an Silber entspricht der einfachen, direkten Abhängigkeit

$$(42) \qquad v_a = k'_a \, (OOH^-) \, (H_2O_2)$$

sowohl von der OOH^--Konzentration wie von der H_2O_2-Konzentration mit

$$(43) \qquad k_a = k'_a \, K_D$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich als einer der kinetischen Grenzfälle für den folgenden Reaktionsmechanismus:

$$(44) \qquad 2\, H_2O_2 \overset{K_D}{\rightleftharpoons} 2\, OOH^- + 2\, H^+$$

$$(45) \qquad OOH^- + \text{⊠} \underset{k_A^-}{\overset{k_A}{\rightleftharpoons}} \text{⊠}\, OOH^-$$

(46) $\boxtimes OOH^- \underset{k_{\bar{Z}}}{\overset{k_Z}{\rightleftharpoons}} \boxtimes O + OH^-$

(47) $\boxtimes O + OOH^- \xrightarrow{k_R} O_2 + OH^- + \boxtimes$

wobei $\boxtimes$ = Adsorptionsstelle; $K_A = k_A/k_{\bar{A}}$; $K_Z = k_Z/k_{\bar{Z}}$

Unsere Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich für den Fall, daß (47) geschwindigkeitsbestimmend ist mit (44) bis (46) als vorgelagerten Gleichgewichten und

(48) $(OH^-) \gg ((OH^-) + K_Z)\, K_A\, (OOH^-)$

In diesem Falle ist

(49) $v_a = k_R\, K_A\, K_Z\, (OOH^-)^2 / (OH^-)$

und mit (14), (15) und (42) (K_W = Ionenprodukt des Wassers)

(5o) $k'_a = k_R\, K_Z\, K_A\, K_D / K_W$

sowie

(51) $k_a = k_R\, K_Z\, K_A\, K_D^2 / K_W$

Nach Lit.34 und Lit.35 wird der beim H_2O_2-Zerfall an Silber entwickelte Sauerstoff nur aus ungespaltenen O_2-Gruppen gebildet. Die betreffenden Untersuchungen wurden mit sauren Reaktionslösungen angestellt. Die Befunde beziehen sich deshalb auf die pH-unabhängige Teilreaktion (R_u); für die pH-abhängige Teilreaktion (R_a) ist die Notwendigkeit dieser Bedingung nicht nachgewiesen und fraglich. (Unser Mechanismus würde ihr aber auch genügen, wenn man annimmt, daß in Schritt (47) das H-Atom unter Mitnahme der negativen Ladung von OOH^- zum adsorbierten O übergeht.)

Nach Lit.13 bewirkt die Kontaktvergiftung keine Mechanismusänderung, sondern lediglich eine Änderung der Reaktionskinetik.

Die Geschwindigkeitsgleichung dieses Reaktionsmechanismus

$$(52) \qquad v = \frac{k_R K_Z K_A}{(OH^-)} \cdot \frac{(OOH^-)}{(1 + (1 + K_Z/(OH^-)) K_A (OOH^-))}$$

liefert außer dem oben genannten Grenzfall 2. Ordnung noch zwei Grenzfälle 1. Ordnung:

$$(53) \qquad v = k_R K_D \frac{c}{(H^+)} \qquad \text{und}$$

$$(54) \qquad v = k_A (OOH^-) = k_A K_D \frac{c}{(H^+)}$$

Der Grenzfall (53) gilt für den Fall, daß Schritt (47) geschwindigkeitsbestimmend ist und

$$(55) \qquad (OH^-) \ll ((OH^-) + K_Z) K_A (OOH^-)$$

Der Grenzfall (54) gilt für den Fall, daß Schritt (45) geschwindigkeitsbestimmend ist.

Der Grenzfall 2. Ordnung gilt für Silber im unvergifteten Bereich. Im vergifteten Bereich könnte sowohl der eine als auch der andere Grenzfall 1. Ordnung gelten.

Der dargestellte Mechanismus liefert keinen kinetischen Grenzfall für den H_2O_2-Zerfall an dem Homologen Gold.

1o. Die Reaktion an Gold

Die Existenz einer pH-unabhängigen Reaktion an Gold ist nicht sichergestellt. Weil außerdem der H_2O_2-Zerfall an Gold praktisch im ganzen Untersuchungsbereich von der pH-abhängigen Reaktion getragen wird, werden wir im folgenden ausschließlich diese betrachten.

Beim pH-abhängigen Zerfall an Gold darf wohl auch angenommen werden, daß das OOH^--Anion maßgebender Reaktant ist. Die Geschwindigkeitsformel für die Reaktion an Gold entspricht dann der Abhängigkeit (mit $c \approx (H_2O_2) = (H^+)(OOH^-)/K_D$)

$$(56) \qquad v = \frac{k_a\, c}{(H^+)^{0,3}} = \frac{k_a}{(H^+)^{0,3}} \frac{(H^+)(OOH^-)}{K_D} =$$

$$= k_a' (OOH^-)(H^+)^{0,7}$$

Diese Geschwindigkeitsgleichung repräsentiert die folgenden kinetischen Möglichkeiten:

$$(57) \qquad v \sim (OOH^-)(H^+)^{0,7}$$

$$(58) \qquad v \sim (OOH^-)(OH^-)^{-0,7}$$

$$(59) \qquad v \sim (H_2O_2)(H^+)^{-0,3}$$

$$(6o) \qquad v \sim (H_2O_2)(OH^-)^{0,3}$$

$$(61) \qquad v \sim (OOH^-)^{0,3}\,(H_2O_2)^{0,7}$$

Dazu ist zunächst auf Grund der guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse festzustellen, daß die Reaktionsordnung bezüglich der H^+-Konzentration tatsächlich o,3 ist und daß z.B. die kinetisch leichter erklärbare Ordnung o,5 weit außerhalb der Fehlergrenze liegt. Erhärtet wird der Wert o,3 durch die gefundene pH-Abhängigkeit der durch Auswertung der T-Abhängigkeit erhaltenen experimentellen

Häufigkeitsfaktoren, deren Auftragung ebenfalls die Ordnung o,3 liefert (Abb. 26).

Zur Erklärung dieses Ergebnisses wird man als erstes an den Fall einer unechten Reaktionsordnung im Gebiet eines kinetischen Überganges zwischen einer pH-abhängigen (1. Ordnung) und einer pH-unabhängigen (0. Ordnung) Reaktion denken:

$$(62) \qquad v = k_u c + \frac{k_a c}{(H^+)} = \frac{k_a c}{\frac{(H^+)}{1 + k_u/k_a\,(H^+)}}$$

Zwischen den beiden Grenzfällen mit der Ordnung 1 und 0 liegen Abschnitte mit scheinbaren, gebrochenen Ordnungen $h < 1$. Für unseren Fall müßte mit guter Näherung gelten:

$$(63) \qquad \frac{(H^+)}{1 + K\,(H^+)} \approx K'\,(H^+)^{0,3}$$

Eine solche Näherung gilt aber nicht für den breiten Bereich von $(H^+) = 10^{-4}$ bis 10^{-9} Mol/l (Abb. 27). Der Fall eines kinetischen Überganges kann daher ausgeschlossen werden. Auch die gute Konstanz von q im gesamten gemessenen pH-Bereich spricht für ein gleichbleibendes kinetisches Grenzgesetz.

Auch daraus folgt, daß beim Gold für diesen Bereich der Zerfall allein über R_a erfolgt, ohne merklichen Anteil einer R_u .

Demnach ist wohl die Annahme berechtigt, daß eine echte Reaktionsordnung eines kinetischen Grenzgesetzes und zwar

$$0,3 \;\hat{=}\; 1/3 \text{ oder } 1/4 \;; \quad 0,7 \;\hat{=}\; 2/3 \text{ oder } 3/4 \;,$$

also eine 3. oder 4. Wurzel vorliegt, weil für echte Grenzkinetiken mit echten Reaktionsordnungen Werte wie o,3 oder o,7 keinen Sinn ergeben.

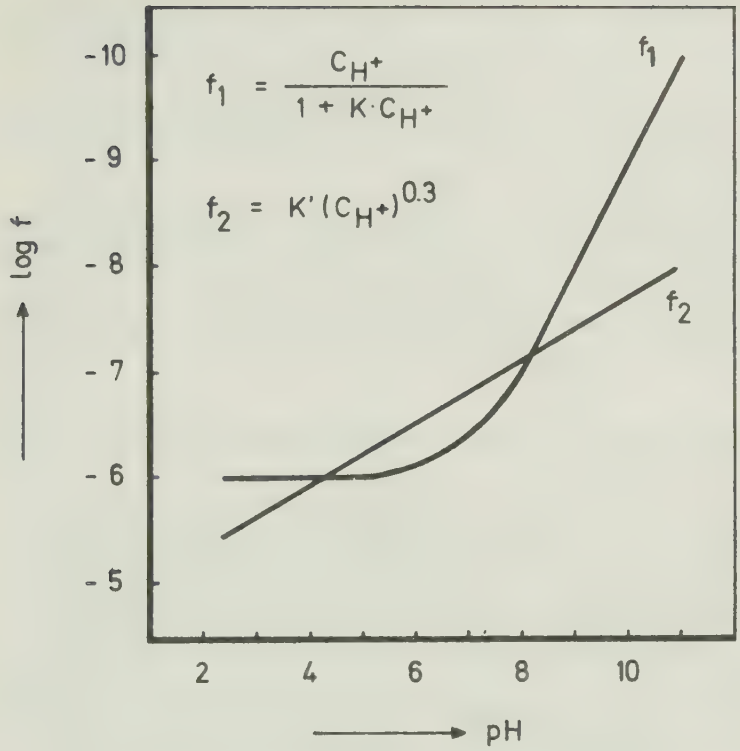

Abb. 27 Überprüfung der Möglichkeit eines kinetischen Überganges von einer Reaktion 0. Ordnung zu einer Reaktion 1. Ordnung

Ein Kubikwurzelgesetz $x^{1/3}$ oder $x^{2/3}$ ist nicht nur für den unwahrscheinlichen, für unsere Reaktion ausschließbaren Fall eines 3-Teilchen-Zerfalls $X_3 \rightleftharpoons 3\ X$ denkbar. Es kann sich auch anderweitig ergeben, wie das Beispiel des Ozon-Zerfalls bei Anwesenheit von N_2O_5 lehrt (Lit. 39), für das eine einfache mechanistische Deutung gefunden wurde.

Bei der Suche nach einem gültigen Mechanismus stellten wir zunächst fest, daß keiner der zahlreichen in der Literatur

angegebenen H_2O_2-Zerfallsmechanismen die obige Kinetik liefert. Damit sind auch die bisher für die Reaktion am Gold diskutierten Reaktionsabläufe hinfällig (Lit. 1, 14 - 16), die alle aufgestellt worden sind ohne Messung und Kenntnis der - wie wir sehen - entscheidenden pH-Abhängigkeit.

Nach umfangreichen Berechnungen für weitere Reaktionsmodelle gelangten wir zu dem folgenden Mechanismus, der als einziger die geforderte Kinetik liefert, prinzipiell vernünftig erscheint und überdies in kontaktchemischer Hinsicht besonders befriedigt:

(33) $H_2O_2 + e + \boxtimes \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \boxtimes OH + OH^-$

(64) $OH^- + \boxtimes \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \boxtimes OH^-$

(65)(3x) $\boxtimes OH^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_3} \boxtimes OOH^- + H_2O$

(66) $\boxtimes OOH^- + \boxtimes OOH^- \xrightarrow{k_4} 2\,OH^- + O_2 + 2\,\boxtimes$

(67) $\boxtimes OOH^- + \boxtimes OH \xrightarrow{k_5} O_2 + H_2O + 2\,\boxtimes + e$

Die geforderte Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich für den Fall, daß folgende Bedingungen erfüllt sind:

(68) $c \gg (OH^-)$

(69) $k_4 \approx k_5$

(70) $k_1 \ll k_2$

(71) $k_{-1} \gg k_5$

(72) $k_{-2} \ll k_1 \ll k_{-1}$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann (K_W = Ionenprodukt des Wassers)

$$(73) \qquad v = \left(\frac{k_7\, k_2}{k_4\, k_5}\right)^{2/3} \frac{k_1\, k_4}{k_7}\; K_W\; \frac{c}{(H^+)^{1/3}}$$

und die experimentelle Geschwindigkeitskonstante also

$$(74) \qquad k = \left(\frac{k_7\, k_2}{k_4\, k_5}\right)^{2/3} \frac{k_1\, k_4}{k_7}\; K_W$$

Dieser Mechanismus bedarf noch folgender Erläuterungen:

1. Wegweisend für die Auffindung dieses Mechanismus war die Überlegung, daß bei der Berechnung der Zwischenstoffkonzentrationen (adsorbierte Stufen) mittels Stationaritätsgleichungen für einen bestimmten Zwischenstoff eine kubische (oder biquadratische) Gleichung auftreten müsse, die im unabhängigen Glied die H^+- oder OH^--Konzentration enthält. Dazu muß der Reaktionsmechanismus 4 Schritte der Art enthalten, wie sie von den Gleichungen (64) bis (67) repräsentiert werden:

   Zur Bildung einer 3. Potenz muß ein adsorbiertes Zwischenprodukt erstens mit sich selbst und zweitens mit einem anderen adsorbierten Zwischenprodukt reagieren (Reaktionen der Form (66) und (67); an Stelle von OOH^- könnte OH^-, OH oder OOH stehen).

   Zur Bildung einer 1. Ordnung nach c muß ein adsorbiertes Zwischenprodukt mit H_2O_2 reagieren (Reaktion der Form (65)).

   Gleichung (64) ist notwendig, um ein allein von (H^+) abhängiges Glied zu erhalten. (Ein Mechanismus mit der Abhängigkeit $v \sim (H^+)^{-1/3}$ ist relativ leicht zu konstruieren. Die Schwierigkeit liegt darin, daß gleich-

zeitig eine Proportionalität zu c^1 vorliegen muß. OOH^- an Stelle von OH^- in Gleichung (64) würde z.B. die Abhängigkeit $v \sim c^{1/3} (H^+)^{-1/3}$ liefern.)

Für Reaktionsgleichung (33) bestehen im Hinblick auf die Kinetik keine Bedingungen. Sie ist jedoch in der dargestellten Form die einzige Gleichung, die bei Bestehen von (64) bis (67) eine stöchiometrisch und in der Elektronenbilanz richtige Summengleichung liefert.

2. Zur Überprüfung, ob noch andere Mechanismen unsere Kinetik liefern, haben wir 16 weitere Reaktionsfolgen, vor allem Varianten, kinetisch durchgerechnet. In keinem Fall ergab sich die gewünschte Geschwindigkeitsformel. Dies ist eine starke Stütze für die Gültigkeit des vorgestellten Mechanismus.

Im einzelnen ist hier zu bemerken:

a) Fälle mit der Reaktionsordnung 2/3 oder mit den an sich unwahrscheinlichen Ordnungen 1/4 bzw. 3/4 wurden nicht gefunden.

b) Auch der unserem sehr ähnliche Mechanismus, bei dem lediglich in (65) bis (67) die Ionen mit den Radikalen vertauscht sind ($OOH^- \longleftrightarrow OOH$; $OH^- \longleftrightarrow OH$), liefert die Kinetik nicht.

Diese Ausschließungen erscheinen wichtig im Hinblick auf Einwände zum Chemismus der Teilreaktionen, aber auch aufschlußreich für das Kontaktverhalten des Goldes.

3. Die Grenzbedingungen (68) bis (72) erscheinen uns vernünftig und widerspruchsfrei zu sein. ((68) war bei allen Versuchen erfüllt.)

4. Der dargestellte Mechanismus liefert keinen kinetischen Grenzfall für den H_2O_2-Zerfall an dem Homologen Silber, wie auch umgekehrt der für die Reaktion an Silber aufgestellte Mechanismus keinen kinetischen Grenzfall für die Reaktion an Gold liefert. Die Reaktion verläuft also

an Gold und an Silber nach verschiedenen Mechanismen.

5. Bei einem Vergleich mit dem Mechanismus der pH-abhängigen Reaktion an Silber (s. Seite 7o) stellt man einen wesentlichen Unterschied in der Bildung von ⊠ OOH^- fest. Da auch im Falle des Goldes OOH^--Ionen vorhanden sind, muß angenommen werden, daß auch an Gold diese Ionen direkt nach Gleichung (45) adsorbiert werden.
Eine Abschätzung ergibt aber, daß beim Gold die Bildung von ⊠ OOH^- nach dieser Gleichung gegenüber der Bildung nach (65) vernachlässigbar ist, wenn man annimmt, daß die Affinitäten von OH^- und OOH^- zur Adsorption an Gold vergleichbar groß sind.

6. Andererseits muß man wohl annehmen, daß (33) auch an Silber stattfindet. Im pH-abhängigen Mechanismus kommt sie nicht vor; sie wird deshalb als ein Eingangsschritt der beim Silber stets vorkommenden pH-unabhängigen Reaktion zu berücksichtigen sein.

7. Wir vermuten, daß für das sehr unterschiedliche Verhalten der Homologen Gold und Silber, die ja sonst gerade in kontaktchemisch wichtigen Eigenschaften (z.B. Gitterbau, Austrittsarbeit) fast quantitativ übereinstimmen, gegenüber dem H_2O_2-Zerfall die sehr unterschiedliche Sauerstoffaffinität der beiden Metalle maßgebend ist.
Die aufgeführten Mechanismen bestätigen diese Annahmen (was eine weitere Stützung derselben darstellt):

Bei dem pH-abhängigen Mechanismus für Silber ist eine Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff (47) geschwindigkeitsbestimmend. An Gold wird aber Sauerstoff überhaupt nicht oder nur sehr schwach adsorbiert. Adsorbierter Sauerstoff wird deshalb auch sehr leicht weiterreagieren. Beim Gold wird also nicht ein solcher, sondern ein anderer, etwa die Adsorption von OOH^- enthaltender Schritt

die Reaktionsverhältnisse bestimmen. Diesen Überlegungen entspricht unser Mechanismus für den H_2O_2-Zerfall an Gold vollauf; ja, er ist sogar besonders günstig, weil er überhaupt keine Sauerstoffadsorption enthält.

11. Die Reaktion an den Legierungen

Für die Reaktion an den Legierungen kann entweder eine Überlagerung der an Silber und Gold ablaufenden Mechanismen oder ein Übergang vom einen zum anderen Mechanismus vorliegen. Infolge der in Abschnitt D4 angestellten Berechnungen und Überlegungen muß angenommen werden, daß keine Überlagerung, sondern ein Mechanismusübergang stattfindet.

Bei einem Vergleich zwischen den an Silber und an Gold ablaufenden Mechanismen stellt man einen wesentlichen Unterschied lediglich in der Art der Bildung von ⊠ OOH^- fest. Bei der Reaktion an Gold muß zwar angenommen werden, daß die Adsorption auch nach Gleichung (45) erfolgt, jedoch gegenüber (65) vernachlässigbar ist (s. D 1o). Reaktion (33) läuft sowohl an Gold als auch an Silber ab (an Silber beim pH-unabhängigen Mechanismus). Der Übergang zwischen diesen Mechanismen besteht dann im wesentlichen aus dem Übergang in der Art der Adsorption von OOH^-

(45) $\quad OOH^- + \boxtimes \rightleftharpoons \boxtimes OOH^-$ (Ag)

(64) $\quad OH^- + \boxtimes \rightleftharpoons \boxtimes OH^-$

(65) $\quad \boxtimes OH^- + H_2O_2 \longrightarrow \boxtimes OOH^- + H_2O$ (Au)

und in der Art der Weiterreaktion von ⊠ OOH^-

(46) $\quad \{ \quad \boxtimes OOH^- \rightleftharpoons \boxtimes O + OH^- \quad \}$ (Ag)

(66) $\quad \{ \quad 2 \boxtimes OOH^- \longrightarrow 2 OH^- + O_2 + 2 \boxtimes$

(67) $\quad \{ \boxtimes OOH^- + \boxtimes OH \longrightarrow H_2O + O_2 + 2 \boxtimes + e \}$ (Au)

D.h., wenn man in der Legierungsreihe vom Silber zum Gold geht, werden im Mechanismus die Gleichungen (45) und (46) durch die Gleichungen (64), (65) und (66), (67) ersetzt.

An den Legierungen werden also Mechanismen ablaufen, die sich aus den Gleichungen (33), (44) bis (47) und (64) bis (67) zusammenstzen. Exakte, den Geschwindigkeitsformeln entsprechende Reaktionsmechanismen für jede einzelne Legierung oder auch nur genauere Angaben über die Übergänge im einzelnen können nicht gemacht werden. Eine Messung der pH-Abhängigkeit der Legierungen (speziell im Bereich pH 4 bis pH 8), die vielleicht Anhaltspunkte über den Übergang geben könnte, wurde aus den schon erwähnten Gründen (siehe Seite 25) nicht durchgeführt. Eine Berechnung von Reaktionsmechanismen (wie sie beim Gold durchgeführt wurde), die der gemessenen Geschwindigkeitsformel entsprechen, führte nicht zum Ziel, da wegen der großen Anzahl möglicher Gleichungen eine Vielzahl von Vernachlässigungen, deren Zulässigkeit nicht mehr überprüfbar wäre, durchgeführt werden müßte.

12. Kontaktchemischer Vergleich

Silber hat für den katalytischen Wasserstoffperoxidzerfall gegenüber anderen Metallen eine besonders hohe Aktivität. Zum Verständnis des Verhaltens der Metalle und Legierungen bei diesen Untersuchungen ist es erforderlich, ihren strukturellen und elektronischen Aufbau zu kennen. Die Struktur der von uns untersuchten Metalle und Legierungen ist hin-

reichend gut bekannt. Der elektronische Aufbau, vor allem der Legierungen, ist noch weitgehend unbekannt.

Um nun die Eigenschaften der Metalle und Legierungen zu finden, die für ihre katalytische Aktivität unmittelbar bestimmend sind, haben wir die kontaktchemischen Eigenschaften mit den verschiedenen stofflich-strukturellen Eigenschaften der Legierungsreihe verglichen. Die für das katalytische Verhalten der Legierungsreihe verantwortliche Eigenschaft müßte qualitativ den gleichen Verlauf zeigen wie die katalytische Aktivität. Der Vergleich mit den in der uns bekannten Literatur aufgeführten Eigenschaften zeigt folgendes:

Die Verläufe von Gitterkonstante, elektrischem Widerstand, Hallkonstante, Brinell-Härte, Zugfestigkeit, Diffusion von Ag und Au in der Legierung, sowie Bildungsenergie, Bildungsenthalpie und Bildungsentropie in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung weisen bei einem Gehalt zwischen 4o und 6o At.% Silber ein Minimum oder Maximum auf. Thermische Ausdehnung und magnetische Suszeptibilität zeigen einen annähernd linearen Verlauf. Lediglich der Verlauf der Oxydation (Gewichtszunahme/Flächeneinheit der Legierungen in Sauerstoffatmosphäre) und der Sauerstofflöslichkeit stimmt qualitativ mit dem Verlauf der katalytischen Aktivität überein (Abb. 28).

Die Affinität der Legierungsreihe zu Sauerstoff stimmt also als einzige Eigenschaft mit dem Verlauf der katalytischen Aktivität überein. Wir nehmen deshalb an, daß primär die Sauerstoffaffinität der Metalle für ihr katalytisches Verhalten bestimmend ist. Diese Eigenschaft als wesentlicher Unterschied zwischen Silber und Gold kommt auch bei den von uns gefundenen Reaktionsmechanismen zum Ausdruck.

Nach unseren Messungen steigt die experimentelle Aktivierungsenergie mit wachsendem Goldgehalt zuerst langsam an und beginnt bei einem Goldgehalt von mehr als 5o At.% stärker zu steigen. Dieser bei einem Gehalt von 5o At.% Gold eintretende Wechsel steht in Übereinstimmung mit den Er-

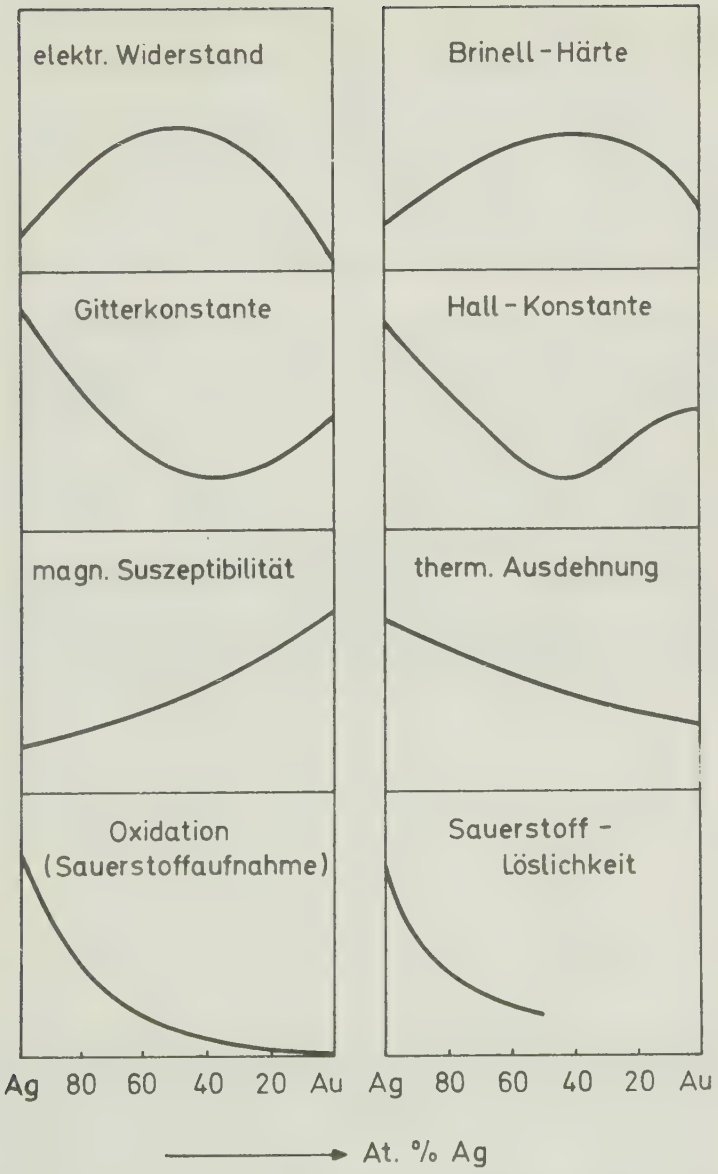

Abb. 28 Qualitativer Verlauf einiger kontaktchemischer Eigenschaften des Legierungssystems Ag-Au

gebnissen von Resistenzmessungen an der Legierungsreihe. Silber-Gold-Legierungen, die weniger als 5o At.% Silber enthalten sind gegen starke Oxidationsmittel völlig resistent. (Eine Parallelität besteht auch zur Rührabhängigkeit: Die Reaktionen an Legierungen mit einem Goldgehalt von mehr als 5o At.% sind, wie die Reaktion an Gold selbst, rührabhängig.) Die Aufhebung der Resistenz erfolgt nach MASING (Lit. 4o) durch Einbau von Sauerstoff in das Raumgitter oder durch seine Adsorption.

Unterstrichen sei die wichtige Rolle, die dem Sauerstoff beim H_2O_2-Zerfall zukommt noch durch die Untersuchungen von BLIZNAKOV und PESCHEV (Lit. 5), wonach die Anwesenheit von chemisorbiertem Sauerstoff Voraussetzung für die katalytische Wirksamkeit des Silbers ist.

BLIZNAKOV und LAZAROV (Lit. 1o) führen die zu Beginn der Reaktion auftretende Formierung ("latent period") auf eine Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff zurück.

GOSSNER et al. (Lit. 13) führen ferner die beim Silber im Konzentrationsbereich $c < o{,}3$ m H_2O_2 (bei 35 °C) auftretende Kontaktvergiftung auf sorbierten Sauerstoff zurück.

E. Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wurde der H_2O_2-Zerfall an Silber, an Gold und an den zu 10 % abgestuften Legierungen der beiden Metalle studiert. Die Zerfallsreaktionen wurden in wässrigen Lösungen im Konzentrationsbereich von 5 bis 0,05 m H_2O_2 , im pH-Bereich von pH 4 bis 9 und im Temperaturbereich von 10 bis 60 °C an oxidfreien Kontakten untersucht.

2. Für Silber ist die Reaktionsgeschwindigkeit für pH < 8 unabhängig vom pH, oberhalb pH 8 steigt sie mit dem pH; die Gesamtreaktion setzt sich aus einem pH-unabhängigen (Reaktant H_2O_2) und einem pH-abhängigen (Reaktant OOH^-) Anteil zusammen.
Für Gold steigt die Zerfallsrate im gesamten Bereich (pH 4 bis 9) gleichmäßig mit dem pH an; ein pH-unabhängiger Anteil ist hier mindestens so gering, daß er auch bei pH 4 noch nicht ins Gewicht fällt.
An den Legierungen wurden Messungen, wegen der im Sauren erfolgenden Silberablösung und Oxidbildung, nur bei pH 8 vorgenommen.

3. Die kinetischen Verhältnisse werden für Silber und Gold durch die folgenden Geschwindigkeitsformeln wiedergegeben (c = H_2O_2-Gesamtkonzentration) :

(Ag) $$v = k_u c^2 + k_a c^2 (H^+)^{-1}$$

(Au) $$v = (k_u c)? + k_a c (H^+)^{-0,3}$$

Neben dem Unterschied in der Reaktionsordnung bezüglich H_2O_2 und in dem Verhältnis von v_u zu v_a ist besonders die pH-Abhängigkeit für Gold hervorzuheben, bei der es sich ziemlich sicher um den seltenen Fall eines Kubikwurzelgesetzes handelt.

Für die Legierungen läuft die Reaktionsordnung n konti-

nuierlich, und wahrscheinlich sogar linear, von einer 2. Ordnung beim Silber zu einer 1. Ordnung beim Gold.

4. Zu bemerken ist ferner, daß beim Gold und bei Legierungen die weniger als 5o At.% Silber enthalten unter bestimmten Bedingungen eine Rührabhängigkeit auftritt, die nicht von einer Diffusionshemmung herrührt.

   Eine (Produkt-) Vergiftung der arbeitenden Kontakte, die beim Silber und den Legierungen (auch bei den goldreichen) bei niedrigen H_2O_2-Konzentrationen eintritt, findet am Gold nicht statt.

5. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten haben wir für Silber 8,2 (pH-unabhängige Reaktion), sowie 17,4 (pH-abhängige Reaktion) und für Gold 14,1 kcal/Mol (pH-abhängige Reaktion) für die Aktivierungsenergie erhalten. Für die Legierungen steigt die experimentelle Aktivierungsenergie vom Silber zum Gold erst leichter und dann stärker an.

6. Aus Meßergebnissen konnte geschlossen werden, daß an Silber und an Gold für die pH-abhängige Reaktion grundlegend verschiedene Reaktionsmechanismen vorliegen, nicht nur verschiedene Grenzfälle eines Mechanismus. Es wird für Silber und für Gold je ein Mechanismus angegeben, der die Meßergebnisse zu erklären erlaubt.

   Aus Berechnungen und Überlegungen konnte weiterhin geschlossen werden, daß für die Legierungen keine Überlagerung beider Mechanismen, sondern ein Mechanismusübergang stattfindet.

7. Aus kontaktchemischen Korrelationen wurde geschlossen, daß das unterschiedliche Kontaktverhalten der Homologen Silber und Gold, die sonst weitgehend gleichartige Eigenschaften haben, wesentlich aus deren recht verschiedener Sauerstoffaffinität resultiert.

F. Literaturverzeichnis

(1) E.Wiegel, Z. physik. Chem. 143A (1929) 81

(2) J.Weiss, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1547

(3) J.A.Subowitsch, J. phys. Chem. USSR 31 (1957) 61

(4) F.T.Maggs, D.Sutton, Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 1861 ; 55 (1959) 974

(5) G.Bliznakov, O.Peschev, Naturwiss. 16 (1961) 551

(6) J.Bagg, Austral. J. Chem. 15 (1962) 2o1

(7) H.J.Baumgartner, G.C.Hood, J.M.Monger, R.M.Roberts, C.E.Sanborn, J. Catalysis 2 (1963) 4o5, 415

(8) D.Lazarov, G.Bliznakov, E.Papandova, J. Catalysis 3 (1964) 2o1

(9) H.Heidrich, Diss. Univ. München 1966

(1o) G.Bliznakov, D.Lazarov, J. Catalysis 14 (1969) 187

(11) K.Goßner, H.Heidrich, D.Körner, Z. physik. Chem. Neue Folge 67 (1969) 22o

(12) K.Goßner, H.Heidrich, D.Körner, Z. physik. Chem. Neue Folge 68 (1969) 293

(13) K.Goßner, D.Körner, R.Hite, J. Catalysis

(14) G.Bianchi, F.Mazza, T.Mussini, Electrochimica Acta 7 (1962) 457

(15) J.O'M.Bockris, L.F.Oldfield, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 249

(16) M.Dole, P.R.De Forest, R.M.Gordon, Ch.Comte, J. Chem. Phys. 2o (1952) 961

(17) E.Raub, Die Edelmetalle und ihre Legierungen Springer, Berlin 194o

(18) E.Jänecke, Handbuch aller Legierungen Heidelberg 1949

(19) E.M.Wise, Gold Van Nostrand, New York 1964

(2o) H.Polle, Diss. Univ. München 1965

(21) K.Goßner, H.Polle, Z. physik. Chem. Neue Folge 54 (1967) 93

(22) J.T.Kummer, J. Phys. Chem. 63 (1959) 46o

(23) A.W.Czandera, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2765

(24) L.Imre, Ber. Bunsenges. 72 (1968) 863

(25) E.Bailitis, Z. physik. Chem. 64 (1969) 3o2

(26) G.C.Bond, Catalysis by Metals Academic Press, New York 1962

(27) F.J.Toole, F.M.G.Johnson, J. Phys. Chem. 37 (1933) 331

(28) D.W.Mc Kee, J. Catalysis 14 (1969) 355

(29) R.Gerischer, H.Gerischer, Z. physik. Chem. Neue Folge 6 (1956) 178

(3o) C.B.Roy, J. Catalysis 12 (1968) 129

(31) F.Haber, S.Gringerg, Z. Anorg. Chem. 18 (1898) 37

(32) P.P.Clopp, G.Parravano, J. Phys. Chem. 62 (1958) 1055

(33) A.B.Hart, J.Mc Fayden, A.R.Ross, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 1458

(34) C.A.Burton, D.R.Llewellyn, Research 5 (1952) 143

(35) M.Antar, J. American Chem. Soc. 83 (1961) 2031

(36) F.Cirillo, R.A.Florin, L.A.Wall, J. Phys. Chem. 70 (1966) 47

(37) M.S.Bains, J.G.Arthur, O.Hinojosa, J. Phys. Chem. 72 (1968) 2250

(38) J.H.Baxendale, M.G.Evans, G.S.Park, Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 155

(39) H.J.Schumacher, G.Sprenger, Z. physik. Chem. 136 (1928) 77 ; B2 (1929) 267

(40) G.Masing, H.Glaubatz, Z. Metallkunde 34 (1942) 109

Lebenslauf

Am 13. März 1943 wurde ich, Heribert Bischof, als Sohn des Landwirtes und Molkereimeisters Josef Bischof und dessen Ehefrau Maria, geb. Gröbmüller, in Eresing, Landkreis Landsberg am Lech, geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Eresing trat ich 1953 in die Oberrealschule in Landsberg am Lech ein, wo ich im Jahre 1962 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1962/63 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Physik und legte dort im Wintersemester 1968/69 die Diplomprüfung ab.

Im April 1969 habe ich Fräulein Erika Neher geheiratet.

Seit Juni 1969 arbeite ich unter Anleitung von Herrn Universitätsdozent Dr. K. Goßner am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München an der vorliegenden Dissertation.